

بررسی اثر ماده فعال کننده سطح بر ویژگی های نانوذرات Fe₃O₄

مونا عبادی^۱ و ابراهیم قاسمی^{۲*}

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد تهران شرق، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- گروه پژوهشی رنگدانه های معدنی و لعاب، موسسه علوم و فناوری رنگ

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۰۵/۰۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۰۷/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۲/۰۹/۲۹

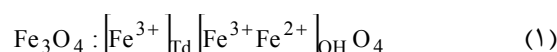
چکیده

در این تحقیق، نانوذرات Fe₃O₄ با استفاده از روش همرسوبی تهیه و تاثیر غلظت اسید لاریک به عنوان ماده فعال کننده سطح بر اندازه ذرات و ویژگی های مغناطیسی آنها مورد بررسی قرار گرفت. برای بدست آوردن این نانوذرات، کلریدهای آهن دو و سه ظرفیتی با تنظیم pH توسط آمونیاک در حضور مقادیر مختلف اسید لاریک رسوب داده شد. برای بررسی توزیع اندازه ذرات از روش تفرق دینامیکی لیزری (DLD) استفاده شد. ساختار و مورفولوژی ذرات به ترتیب با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. خاصیت مغناطیسی ذرات با استفاده از روش گرادیان نیروی متغیر مغناطیسی (AGFM) اندازه گیری شد. نتایج XRD نشان داد امکان تشکیل فاز فرعی ε-Fe₂O₃ در کنار Fe₃O₄ وجود دارد که وابسته به غلظت ماده فعال کننده سطح است و در غلظت بهینه اسید لاریک هیچ فاز فرعی دیده نشد. بررسی های AGFM مشخص کرد که با افزایش غلظت اسید لاریک، اشباع مغناطیس کاهش می یابد. بعلاوه مشخص شد که اندازه بلورکها، از ۱۰ تا ۲۲ نانومتر تغییر می کند.

واژه های کلیدی: Fe₃O₄، ماده فعال کننده سطح، همرسوبی، نانوذرات.

۱- مقدمه

چاپ، پوشش های هوشمند [۷] و غیره می باشند. روش های متفاوتی برای تولید این ماده وجود دارد که از جمله متداول ترین این روش ها، روش همرسوبی، میکروامولسیون، هیدروترمال [۸]، سل-ژل و تجزیه حرارتی است [۹].



رایج ترین راه سنتز این ذرات، روش همرسوبی یون های نمک آهن هیدراته دو و سه ظرفیتی در حضور یک باز قوی می باشد، این روش اولین بار توسط ماسارت از

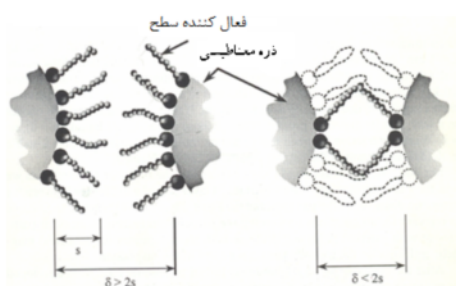
ماده Fe₃O₄ از دسته فریت های مغناطیسی است که دارای ساختار اسپینل معکوس و خاصیت فری مغناطیس می باشد [۱]. شکل ۱ شماتیکی از ساختار این ماده را نشان می دهد. این ماده شامل ۳/۳۱/۰۳٪ یون اکسید آهن دو ظرفیتی و ۶۸/۹۸٪ یون اکسید آهن سه ظرفیتی (رابطه ۱) است [۲،۳]. نانوذرات Fe₃O₄ بدلیل خواص ویژه مغناطیسی دارای کاربردهای گسترده ای در زمینه های کاتالیستی [۴]، پزشکی، بهبود وضوح تصاویر رزونانس مغناطیسی [۵]، انتقال دارو [۶] و همچنین جوهرهای

* عهده دار مکاتبات: ابراهیم قاسمی

نشانی: تهران، موسسه علوم و فناوری رنگ، پژوهشی رنگدانه های معدنی و لعاب

تلفن: ۰۲۱-۲۲۹۶۹۷۷۱-۲۲۹۶۷۵۳۷، دورنگار: ۰۲۱-۲۲۹۶۷۵۳۷، پست الکترونیکی: eghaseemi@icrc.ac.ir

تا هنگامی که فاصله سطح ذرات بیشتر از دو برابر ضخامت لایه فعال کننده سطح است هیچ برهمکنش دافعه‌ای دیده نمی‌شود ولی با کاهش فاصله به کمتر از این اندازه، شاخه مولکول‌ها از حالت نظم اولیه خارج شده و بدلیل تمایل به حفظ آرایش اولیه نیروی رانش ایجاد کرده و حوزه رانشی در اطراف آن ایجاد می‌شود [۷،۱۵]. در نتیجه ذرات با فاصله معینی از یکدیگر قرار گرفته و از کلوخه‌ای شدن ذرات پیشگیری می‌شود.



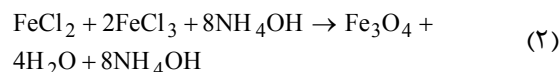
شکل ۲: شمایی از دافعه فضایی شاخه‌های مولکول‌های فعال کننده سطح [۱۴].

مواد فعال سطح که معمولاً در تولید نانوذرات Fe_3O_4 کاربرد دارند اسید سیتریک [۱۶]، گلوکونیک، اولئیک، دکستران، پلی‌کربوکسی متیل دکستران، پلی‌وینیل الکل، دی‌وینیل بنزن، پلی‌اتیلن گلیکول و اسید لاریک می‌باشند [۹]. شکل ۳ شماتیکی از ساختار اسید لاریک را نشان می‌دهد.

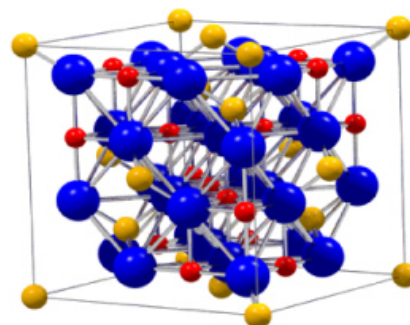
از پارامترهای تاثیرگذار بر اندازه نانوذرات می‌توان به مواردی مانند، سرعت اختلاط، دمای محیط واکنش و زمان انجام واکنش اشاره کرد [۱۷].

نانوذرات Fe_3O_4 می‌توانند در هر دو محیط آبی یا محلول‌های غیرقطبی مثل روغن و حلال‌های آلی پراکنده شوند اما بدلیل وجود نیروی جاذبه و فعل و انفعالاتی که بین ذرات مغناطیسی وجود دارد تمایل زیادی به تجمع و تبدیل شدن به کلوئید ناپایدار در هر محیطی را دارند. این تجمعات حمل و نقل ذرات را در طی انجام واکنش تحت تاثیر قرار می‌دهد. استفاده از مواد فعال کننده سطح راه‌حلی مناسب برای پیشگیری از این مسئله است [۱۸]. در این تحقیق، تأثیر غلظت‌های مختلف ماده فعال سطح بر ویژگی‌های مغناطیسی، پراکندگی و پایداری نانوذرات Fe_3O_4 مورد بررسی قرار گرفت. البته قبل از این، کارهای

مخلوط کردن کلرید آهن دو و سه ظرفیتی در حضور هیدرواکسید سدیم و در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد انجام گرفت [۱۰،۱۱]. واکنش شیمیایی تشکیل این ماده به صورت زیر است [۱۲].



در روش هم‌رسوبی مقدار زیادی از نانوذرات می‌توانند ترکیب شوند ولی کنترل توزیع اندازه ذرات محدود است، زیرا این روش فقط می‌تواند پارامترهای سینتیکی رشد بلورها را کنترل کند. کنترل اندازه دقیق، شکل و سطح ذرات بطور کلی بحثی چالش برانگیز است.



شکل ۱: ساختار اسپینل Fe_3O_4 [۲].

جهت کنترل اندازه، شکل و ماهیت ساختاری ذرات از نظر تبلور و نوع فاز، نوع روش تولید و عوامل و شرایط محیطی مانند جو، شرایط آماده‌سازی، دمای واکنش، تغییرات pH، تغییرات ماده فعال کننده سطح، سرعت مخلوط کردن و همچنین نوع نمک‌های مورد استفاده (کلریدها، نیترات‌ها و سولفات‌ها) و یا نسبت غلظت‌ها می‌تواند موثر باشد [۹،۱۳]. به منظور ایجاد پایداری، جلوگیری از به هم چسبیدن ذرات و کنترل اندازه نانوذرات در اثر جاذبه و اندروالس، سطح ذرات با فعال کننده سطح پوشانده می‌شود. ضخامت این پوشش در حدود ۲-۳ nm می‌باشد و جنس آنها از مواد آلی است [۱۴]. استفاده از مواد فعال کننده سطح، بسته به اینکه سیال حامل از نوع آبی باشد یا آلی، متفاوت است و محدوده گسترده‌ای از مواد آلی را در بر می‌گیرد. شکل ۲ وضعیت ظاهری قرار گرفتن فعال کننده سطح را بر روی نانوذرات اکسید آهن نشان می‌دهد.

۲-۲- روش کار

ابتدا محلول آبی ۰/۵ مولار از $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ جداگانه آماده و با نسبت ۲:۱ در داخل یک راکتور شیشه‌ای چند دهانه و در معرض جریان پیوسته گاز نیتروژن مخلوط و با استفاده از همزن مکانیکی همزده شد. سپس با تنظیم دما روی ۵۰ درجه سانتیگراد، ماده فعال سطح در غلظت مشخص شده برای هر آزمون (مطابق جدول ۱) اضافه شد. پس از ۱۰ دقیقه، ۷۰ میلی‌لیتر آمونیاک را به سرعت به راکتور اضافه کرده و به مدت ۱۵ دقیقه با همزن مکانیکی (۱۰۰۰ rpm) همزده شد. در این مرحله، رسوبی سیاه رنگ تشکیل شد که نشان دهنده تشکیل ذرات Fe_3O_4 بود. عملیات شستشو چندین مرتبه با استفاده از آب مقطر انجام گرفت. این کار تا جایی ادامه یافت که pH به محدوده خنثی برسد.

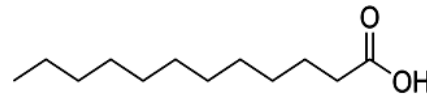
جدول ۱: پارامتر متغیر در تولید نانوذرات Fe_3O_4 .

کد نمونه	غلظت عامل سطحی (g/l)
F1	۰
F2	۵۴
F3	۱۰۸
F4	۲۱۸
F5	۴۳۴

۲-۳- آزمون‌ها

ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 با استفاده از روش گرادیان نیروی متغیر مغناطیسی و دستگاه AGFM-150 ساخت شرکت مغناطش کوپر کاشان اندازه‌گیری شد. به منظور بررسی نوع فازهای تشکیل شده از دستگاه آنالیز پراش اشعه ایکس ساخت شرکت Panalitical، مدل MPD-XPert Pro با لامپ CuK_α استفاده شد. بررسی‌های ریزساختاری نمونه‌ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل LE01455VP، ساخت کشور انگلستان و دستگاه میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی مدل S-4160، ساخت شرکت هیتاچی ژاپن انجام گرفت.

مشابهی نیز انجام شده ولی در هیچکدام از آنها از اسید لاریک در محیط آبی استفاده نشده است.



شکل ۳: ساختار اسید لاریک [۹].

بطور مثال گیوه‌کی و همکارانش [۱۹] به بررسی پایداری نانوذرات مگنتیت با استفاده از ماده فعال کننده سطح پلی‌آکرلیت اسید-پلی‌اتیلن گلیکول آکریلات با شاخه‌های پلیمری با وزن‌های مولکولی مختلف پرداختند. تحقیقات آنها نشان داد که ماده فعال سطح با وزن مولکولی ۲۰۰۰ با مقدار ۲۲ درصد وزنی دارای میانگین اندازه کلوخه‌های کوچکتر و پایداری بیشتری است. همچنین با بررسی‌هایی که ژومان و همکارانش [۲۰] انجام دادند مشخص شد که استفاده از دو لایه پوشش ماده فعال کننده سطح اسید اولئیک و سولفونات بنزن ددیکیل سدیم در تهیه نانوذرات مگنتیت باعث افزایش میزان پراکندگی می‌شود همچنین پوشش اسید اولئیک بر روی نانوذرات باعث شد که شکل ذرات کروی و متوسط اندازه ذرات ۱۰ نانومتر شود. قاسمی و گروهش نانوذرات اکسید آهن را به روش هم‌رسوبی سنتز و خواص رئولوژیکی سوسپانسیون حاصل را بررسی کردند [۱۲]. در کار دیگری تاثیر دما و اتمسفر سنتز بر ویژگی‌های مغناطیسی و رنگی نانوذرات مگنتیت مورد بررسی قرار گرفته است [۱۳]. همچنین قنبری و همکارانش به بررسی تأثیر غلظت و ترتیب افزودن فعال کننده سطح بر اندازه ذرات، کلوخه‌ای شدن و اندازه خواص مغناطیسی نانوذرات مگنتیت پرداختند و محیط سیال برای پراکنده کردن این نانوذرات، نفت و ماده فعال سطح آنها اسید اولئیک بوده است [۱۵].

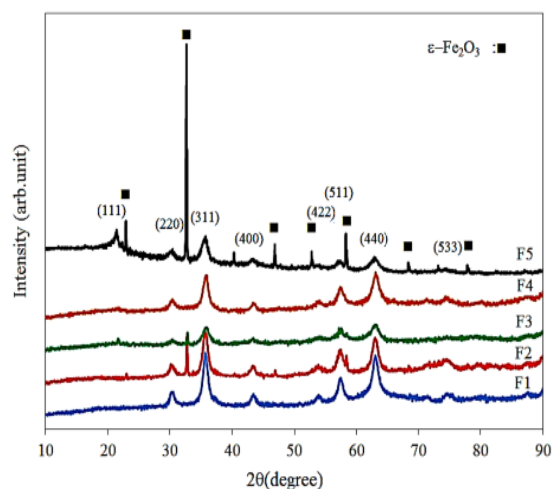
۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

در این تحقیق برای تهیه Fe_3O_4 از کلریدهای آهن آبدار دو و سه ظرفیتی، هیدروکسید آمونیوم و اسید لاریک با خلوص بالا، محصول شرکت Merck آلمان استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

برآگ مربوط به پیک ناشی از پراش است. در این رابطه B بر حسب رادیان می‌باشد.



شکل ۴: الگوهای XRD پودرهای سنتز شده با غلظت‌های متفاوت از ماده فعال کننده سطح.

شکل ۵ تغییرات اندازه بلورک‌ها بر حسب غلظت ماده فعال کننده سطح را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل مشخص است که با افزایش غلظت ماده فعال کننده سطح تا حد بهینه شاهد کاهش و پس از آن شاهد افزایش اندازه بلورک‌ها می‌باشیم. به نظر می‌رسد که استفاده از غلظت مناسب ماده فعال کننده سطح در نمونه F4 پس از جوانه‌زنی ذرات، مانع از رشد آنها در جهات مختلف و جلوگیری از تجمع آنها شده است. اما در مقادیر بالاتر از حد بهینه به احتمال زیاد بدلیل تشکیل مایسل، عامل سطحی به درستی بر روی جوانه‌ها قرار نگرفته و برخورد مستقیم آنها با یکدیگر باعث رشد بیشتر شده است. معیار پایداری سوسپانسیون، دستیابی به کمترین میانگین اندازه کلوخه‌ها است.

به همین منظور اندازه هیدرودینامیکی ذرات با استفاده از روش DLD بررسی شد. در شکل ۶ توزیع اندازه هیدرودینامیکی ذرات نمونه‌های تولید شده با یکدیگر مقایسه شده و میانگین اندازه هیدرودینامیکی ذرات در جدول ۲ قابل مشاهده است. طبق این نتایج، نمونه F1 و پس از آن نمونه F5 دارای بیشترین اندازه میانگین ذرات و نمونه F4 دارای کمترین اندازه ذرات هستند.

نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه‌ها با غلظت‌های متفاوت از ماده فعال کننده سطح در شکل ۴ نشان داده شده است. از این شکل مشخص است که در نمونه F1 و F4 تنها فاز Fe_3O_4 وجود داشته و فاز فرعی دیگری مشاهده نمی‌شود و تمامی پیک‌ها با الگوی نمونه Fe_3O_4 (کارت JCPDS به شماره 00-011-0614) همخوانی کامل دارند اما در نمونه F2، F3 و F5 به نظر می‌رسد که علاوه بر Fe_3O_4 ، فاز $\epsilon-Fe_2O_3$ نیز به عنوان یک فاز فرعی تشکیل شده است. در مراجع امکان تشکیل این فاز میانی به میزان کلوخه‌ای شدن پیش مواد، جذب اکسیژن و شرایط سنتز نسبت داده شده است [۲۱]. بطور مثال وانگ و همکارانش با مطالعه در این زمینه به این نتیجه رسیده‌اند که فاز $\epsilon-Fe_2O_3$ با تغییر pH و غلظت ماده فعال کننده سطح قابل تشکیل است [۲۲]. به این صورت که در غلظت نامناسب ماده فعال کننده سطح، احتمالاً با تجمع ماده فعال سطح، مایسل‌هایی تشکیل شده که در پی آن عدم استقرار مناسب شاخه‌های ماده فعال کننده سطح بر روی سطح نانوذرات اکسید آهن، امکان نفوذ اکسیژن را در سطح این ذرات میسر ساخته و سبب ایجاد این فاز فرعی می‌شوند. البته تعیین دلیل اصلی تشکیل این فاز از مواردی است که نیاز به بررسی‌های بیشتر و عمیق‌تر دارد. در تحقیق حاضر نیز وجود غلظت‌های متنوع و نامناسب از ماده فعال کننده سطح در محلول موجب تغییر در وضعیت کلوخه‌ای شدن پیش مواد و در نتیجه تاثیر بر وضعیت ترمودینامیکی و سینتیکی واکنش شده است. در نمونه F5 شدت تشکیل این فاز ظاهراً ناشی از تاثیر غلظت ماده فعال کننده سطح بر انرژی سطح ذرات است.

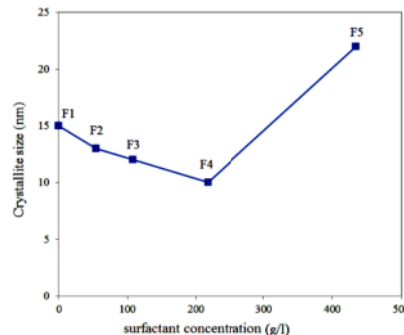
در این تحقیق اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر محاسبه شد (رابطه ۳).

$$D = 0.9\lambda / B \cos \theta_B \quad (3)$$

در این رابطه D قطر بلورک، B عرض پیک در نصف شدت بیشینه، λ طول موج پرتو ایکس (۰/۱۵۴ nm) و θ_B زاویه

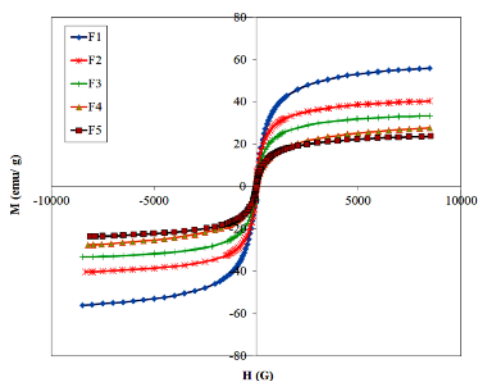
جدول ۲: نتایج آزمون DLD از نمونه ذرات Fe_3O_4 .

کد نمونه	میانگین اندازه هیدرودینامیکی (nm)	وضعیت پایداری
F1	۱۷۳۷	ناپایدار
F2	۳۲۰	نیمه پایدار
F3	۲۴۸	پایدار
F4	۱۸۰	پایدار
F5	۴۲۹	ناپایدار



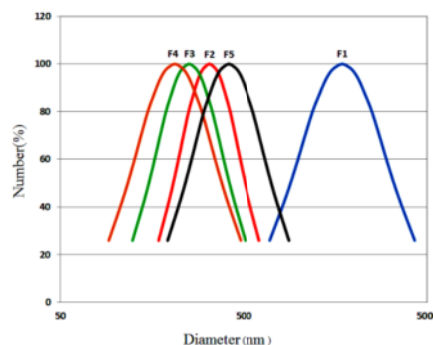
شکل ۵: اندازه بلورکها بر حسب غلظت ماده فعال کننده سطح.

از این شکل مشخص است که هیستریزیس تقریباً ناچیز بوده و به علت عدم رسیدن مقدار خاصیت مغناطیسی (M) به حد ثابت، نمونه‌ها رفتاری شبیه رفتار سوپر پارامغناطیسی دارند. همچنین خاصیت مغناطیسی نمونه‌ها با افزایش مقدار ماده فعال کننده سطح در حال کاهش است. در اوید و همکارانش [۲۳] در تحقیقی که به مقایسه اثر فعال کننده‌های سطح به صورت دو لایه و تک لایه بر پایداری فروسیالی حاوی نانوذرات Fe_3O_4 پرداخته بودند، مشاهده کردند که با افزایش لایه‌های فعال کننده سطح، مغناطیسی شدن ذرات کاهش می‌یابد که علت آن را کاهش مقدار ذرات مغناطیسی در وزن‌های مساوی از فروسیال با افزایش مقدار فعال کننده سطح مطرح کردند. بنابراین بطور مشابه می‌توان چنین استنباط نمود که از نمونه F1 تا نمونه F5 با افزایش مقدار ماده فعال کننده سطح مصرف شده، تشکیل لایه‌های اضافی از ماده فعال کننده سطح بر روی سطح نانوذرات نیز افزایش یافته که در نتیجه آن نفوذ مغناطیسی و خاصیت مغناطیسی کاهش می‌یابد.



شکل ۷: حلقه هیستریزیس مغناطیسی در محدوده ۹۰۰ G تا ۹۰۰ G.

توجیه این نتیجه به این صورت است که در نمونه F1 بدلیل عدم وجود ماده فعال کننده سطح، پدیده کلوخه‌ای شدن نسبتاً شدیدی رخ داده است. در نمونه F5 با وجود ماده فعال کننده سطح، بدلیل غلظت نسبتاً زیاد این ماده، که ظاهراً بیش از حد بحرانی آن بوده است، موجب تشکیل مایسل و عدم جذب بر روی سطح نانوذرات گردیده که در نتیجه منجر به افزایش توزیع اندازه هیدرودینامیکی ذرات می‌شود.



شکل ۶: مقایسه توزیع اندازه ذرات نمونه‌های تولید شده با غلظت متفاوت از ماده فعال کننده سطح.

این در حالی است که نمونه‌های F3 و F4 با داشتن غلظت بهینه‌تر از ماده فعال کننده سطح اندازه هیدرودینامیکی کوچکتری را نشان می‌دهند. به عبارت دیگر در نتیجه استفاده از غلظت مناسب ماده فعال کننده سطح، از رشد بی‌رویه و نامناسب نانوذرات در جهات مختلف جلوگیری شده است. منحنی هیستریزیس مغناطیسی بدست آمده از آزمون AGFM در محدوده شدت میدان‌های بالا و پایین (شدت میدان ۹۰۰ G تا ۹۰۰ G) که با اعمال میدان مغناطیسی بر روی پودر نمونه‌ها بدست آمد، در شکل ۷ نشان داده شده است.

میکرونی تشکیل داده‌اند. البته یکنواختی سطح ذرات در نمونه F5 بیشتر از نمونه F2 است. به این ترتیب می‌توان حدس زد که ذرات در غلظت‌های بالاتر ماده فعال کننده سطح بدلیل ریزدانگی زیاد، هنگام به هم چسبیدن که حاصل از فرآیند خشک شدن است، سطح نسبتاً یکنواختی تشکیل می‌دهند.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، نانوذرات Fe_3O_4 با استفاده از روش هم‌رسوبی ساخته و تاثیر غلظت ماده فعال کننده سطح در محیط آبی بر پراکندگی، اندازه و ریزساختار این ذرات و نیز ویژگی‌های مغناطیسی آنها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که ماده فعال کننده سطح از یک سو بر پایداری کلئیدی و پراکندگی نانوذرات تاثیر دارد و از سوی دیگر بر ویژگی‌های سطحی و ریزساختاری آنها موثر است که در نتیجه خواص مغناطیسی ذرات تحت تاثیر قرار می‌گیرد. مشخص شد که امکان تشکیل فاز فرعی $\epsilon-Fe_2O_3$ وابسته به غلظت ماده فعال کننده سطح اسید لاریک متغیر است. همچنین افزایش غلظت اسید لاریک تا یک غلظت خاص، با تاثیر بر انرژی سطحی ذرات، موجب کاهش اندازه بلورک‌ها و اندازه هیدرودینامیکی ذرات می‌شود و در مقادیر بیش از اندازه معمول، نتیجه معکوس اتفاق می‌افتد. مشخص شد که با افزایش غلظت ماده فعال کننده سطح، خاصیت مغناطیسی بطور پیوسته کاهش می‌یابد که علت آن به کاهش نفوذ مغناطیسی حاصل از ضخامت ماده فعال کننده سطح مربوط می‌شود.

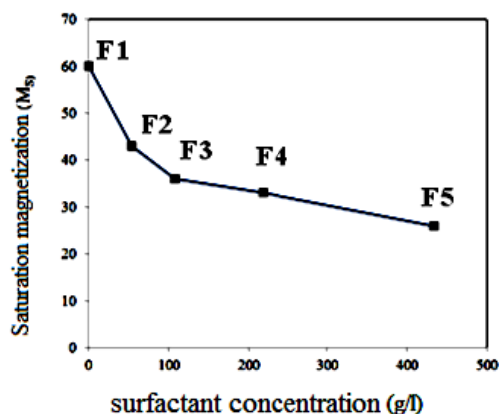
سپاسگزاری

نویسندگان مقاله لازم می‌دانند از فرهود نجفی بدلیل کمک‌های ایشان برای فراهم کردن ماده فعال کننده سطح تشکر نمایند.

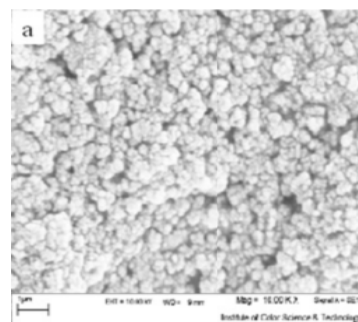
مراجع

[1] R.M. Cornell, U. Schwertmann, "The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions Occurrences And Uses", WILEY-VCH, ISBN: 3-527-30274-3, 2003.

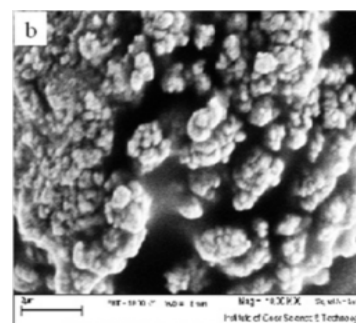
مقدار اشباع مغناطیسی از روی داده‌های مربوط به منحنی‌های هیستریزس محاسبه شد [۲۴]. نتایج این محاسبات در شکل ۸ دیده می‌شود. با افزایش غلظت ماده فعال کننده سطح، از غلظت ذرات مغناطیسی در وزن‌های مساوی از فروسیال‌ها کاسته شده و در نتیجه اشباع مغناطیسی نیز کاهش می‌یابد.



شکل ۸: تغییرات اشباع مغناطیسی بر حسب غلظت ماده فعال کننده.



(a)



(b)

شکل ۹: تصاویر SEM از، (a) نمونه F5 و (b) نمونه F2.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های F5 و F2 در شکل ۹ مشاهده می‌شود. این تصاویر نشان می‌دهد که ذرات هر دو نمونه به شدت کلوخه‌ای شده و توده‌های

Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002.

[۱۵] محمد قنبری، ابراهیم قاسمی، سعید باغشاهی، علی نعمتی، "بررسی اثر فعال کننده سطح بر کلوخه‌های شدن نانوذرات مگنتیت در فروسیال مغناطیسی"، نشریه علوم و فناوری رنگ، شماره ۷، ۱۳۹۲، ۸۵-۹۲.

[16] M.V. Avdeev, D. Bica, L. Vekas, O. Marinica, M. Balasoio, V.L. Aksenov, L. Rosta, V.M. Garamus, A. Schreyer, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **311**, 2007, 6.

[17] X. Lan, X. Cao, W. Qian, We. Gao, C. Zhao, Y. Guo, *Journal of Solid State Chemistry*, **180**, 2007, 2340.

[18] K.S. Wilson, L.A. Harris, J.D. Goff, J.S. Riffle, J.P. Dailey, *European Cells and Materials*, **3**, 2002, 206.

[۱۹] تهمینه گیوه‌کی، ابراهیم قاسمی، فرهود نجفی، سعید باغشاهی، علی نعمتی، "بررسی پایداری کلوییدی نانوذرات اکسید آهن در فروسیال آب پایه با استفاده از فعال سطح‌های پلیمری شانهای"، نشریه علم و مهندسی سرامیک، شماره ۱، ۱۳۹۱، ۹-۱۹.

[20] X. Wang, C. Zhang, H. Cu, *Applied Surface Science*, **253**, 2007, 7516.

[21] A.P. Faiyas, E.M. Vinod, J. Joseph, R. Ganesan, R.K. Pandey, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **322**, 2010, 400.

[22] Y. Ding, J.R. Morber, R.L. Snyder, Z.L. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 2007, 1172.

[23] L. Fu, V.P. Dravid, D.L. Johnson, *Appl. Surf. Sci.*, **181**, 2001, 173.

[24] D. Bika, L. Vekas, M.J. Rasa, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **252**, 2002, 10.

[2] R.L. Rebodos, P.J. Vikesland, *American Chemical Society*, **26**, 2010, 16745.

[3] A.S. Teja, P.Y. Koh, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **55**, 2009, 22.

[4] H.S. Gage, B.D. Stein, L.Z. Nikoshvili, V.G. Matveeva, M.G. Sulman, E.M. Sulman, D. Morgan, E.Y. Yuzik-Klimova, W.E. Mahmoud, L.M. Bronstein, *Langmuir*, **29**, 2013, 466.

[5] S. Huang, W. Yan, G. Hu, L. Wang, *J. Phys. Chem.*, **116**, 2012, 20558.

[6] S. Prijic, G. Sersa, *Radiol Oncol*, **45**, 2011, 1.

[7] S. Odenbach, Ferrofluids, "In the Book of: Handbook of Magnetic Materials", edited by K.H.J. Buschow, Vol. 16. Hardbound, 2006.

[8] M.T. Liang, S.H. Wang, Y.L. Chang, H. Hsiang, H.J. Huang, M.H. Tsai, W.C. Juan, S.F. Lu, *Ceramics International*, **36**, 2010, 1131.

[9] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L.V. Elst, R.N. Muller, *Chem. Rev.*, **108**, 2008, 2064.

[10] M.L. McCormick, E.J. Bouwer, P. Adriaens, *Environmental Science and Technology*, **36**, 2002, 403.

[11] R. Massart, V.J. Cabuil, *Chim. Phys.*, **7**, 1987, 84.

[12] E. Ghasemi, A. Mirhabibi, M. Edrissi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **320**, 2008, 2635.

[۱۳] مژده محمدعلیزاده هنجنی، ابراهیم قاسمی، مهدی صفی، "تأثیر دما و جو واکنش هم‌رسوبی بر ویژگی‌های مغناطیسی و رنگی نانوذرات اکسید آهن"، نشریه علوم و فناوری رنگ، شماره ۶، ۱۳۹۲، ۳۴۷-۳۵۳.

[14] S. Odenbach, "Magnetoviscouse Effects in Ferrofluids",

