

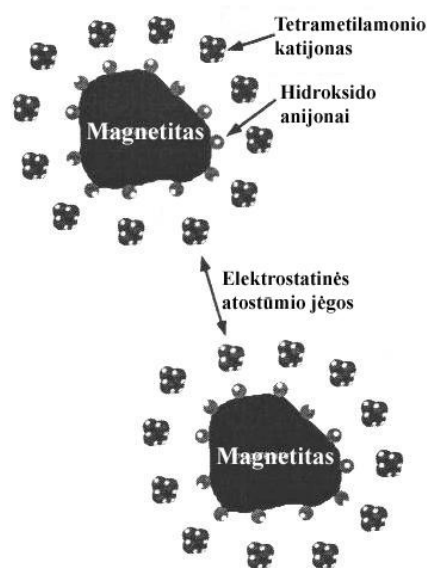
# 13. FEROSKYSČIO GAMINIMAS IR SAVYBIŲ TYRIMAS

## Įvadas

Pagaminti stipriai magnetinį skystį nelengva. Magnetinės kietos medžiagos gali būti paverstos skysčiu išlydant. Tačiau jų lydymosi temperatūros paprastai yra aukštesnės už Curie temperatūrą, todėl medžiagą išlydžius ji praranda didžiąją dalį savo magnetizmo. Vienas iš būdų magnetiniams skysčiams gauti yra magnetinės medžiagos nanodalelių (~10 nm) dispergavimas skystoje terpėje. Tokia skysta koloidinė suspensija stipriai reaguoja į išorinį magnetinį lauką ir vadinama feroskysčiu (ferrofluid). Feroskysčio feromagnetinės savybės leidžia manipuluoti juo (pvz., keisti jo padėtį), naudojant išorinį magnetinį lauką (magnetą).

Feroskysčiai pirmą kartą buvo sukurti 1960 m NASA, norint kontroliuoti skysčių padėtį erdvėje. Pradžioje NASA juos panaudojo kaip sandarinimo tepalą besisukančiose satelitų dalyse. Dabar feroskysčiai panašiam tikslui naudojami įvairiuose įrenginiuose, nuo centrifugų iki kompiuterių kietų diskų. Medicinoje buvo pasiūlyta panaudoti feroskysčio pavarą (actuator) dirbtinėje širdyje. Taip pat buvo pasiūlyta prie feroskysčio magnetinių nanodalelių prikabinti vaistus. Veikiant feroskystį išoriniu magnetiniu lauku, jis gali būti transportuojamas, kartu su vaistais, į reikiamą kūno vietą. Feroskysčiai naudojami mikrokontaktų gaminimo ir kapiliarinio užpildymo procesuose, sukuriant šablonines mikrostruktūras iš ultra-mažų magnetinių dalelių. Feroskysčiai panaudojami ir kaip magnetinis rašalas, pvz., spausdinant pinigų kupiūras (JAV dolerius). Feroskysčių panaudojimas garsiakalbiuose pagerina jų kokybę, nes slopina rezonansinius garsus ir išsklaido išskiriamą šilumą. Tiriamos feroskysčių panaudojimo galimybės magnetinio rezonanso vaizdinimo įrangoje, kaip kontrastą padidinančių agentų.

Feroskysčių gaminyje yra dvi pagrindinės stadijos: a) magnetinių nanodalelių (~10 nm dydžio) gavimas ir b) jų dispergavimas skystyje koloidinės suspensijos formoje. Magnetinės nanodalelės feroskysčiams dažniausiai gaminamos iš magnetito  $Fe_3O_4$ , tačiau gali būti panaudotos ir kitos feromagnetinės medžiagos (pvz., feromagnetiniai metalai Co ir Fe, mangano ir kobalto



1 pav. Feroskysčio nanodalelių stabilizavimo schema, panaudojant paviršiaus aktyvią medžiagą (tetrametilamonio druską).

feritai). Gautų nanodalelių dispergavimui skystyje ir susidariusios koloidinės suspensijos stabilizavimui naudojamos paviršiaus aktyvios medžiagos, kurios adsorbuojasi ant nanodalelių paviršiaus ir sukuria sterinę ar elektrostatinę atostūmio jėgą tarp jų, neleidžiančią joms suartėti tiek, kad jos aglomeruotų (1 pav.). Pvz., cis-oleino rūgštis naudojama kaip paviršiaus aktyvi medžiaga, sukelianti sterines atostūmio jėgas aliejiniuose feroskysčiuose. Joninės paviršiaus aktyvios medžiagos, pvz., tetrametilamonio hidroksidas sukuria elektrostazines atostūmio jėgas tarp magnetinių nanodalelių vandeniniuose feroskysčiuose.

Magnetines magnetito savybes lemia jo struktūra. Magnetitas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  arba  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ) virš 120 K kristalizuojasi į apverstą špinelio struktūrą. Magnetito struktūroje oksido jonai sudaro tankiausią kubinę sanklodą, kurioje Fe(II) jonai užima 1/4 oktaedrinių tuštumų, o Fe(III) jonai lygiomis dalimis pasiskirso po 1/4 oktaedrinių ir 1/8 tetraedrinių tuštumų. Geležies jonų pasiskirstymą po tetraedrines ir oktaedrines tuštumas galima užrašyti taip:  $[\text{Fe}^{3+}]_1[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_0\text{O}_4$ . Fe(III) jonų d-elektronų sukiniai oktaedrinėse tuštumose orientuoti priešingai (antilygiagrečiai) Fe(II) jonų elektronų sukinams tetraedrinėse tuštumose, vadinasi, jie kompensuoja vienas kitą ir neduoda indėlio į medžiagos magnetizmą. Tačiau Fe(II) jonų d-elektronų sukiniai orientuojasi lygiagrečiai kaimyninėse oktaedrinėse tuštumose esančių Fe(III) jonų elektronų sukiniams. Vadinasi, medžiagoje priešinga kryptimi orientuotų elektronų sukinių yra nevienodai. Tokia antilygiagrečių sukinių sąveika medžiagoje, kai priešinga kryptimi orientuotų sukinių yra nevienodas skaičius, vadinama ferimagnetine ir nulemia magnetito didelį įmagnetinimą.  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  ir  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , irgi turintys apverstą špinelio struktūrą, taip pat gali būti naudojami feroskysčiams gaminti.

Feroskystį galima pavadinti supermagnetiku. Tai reiškia, kad jis jis reaguoja į magnetinį lauką panašiai, kaip ir kieti fero- ar ferimagnetikai, tačiau įsimagnetina ir išsimagnetina greičiau, nes feroskystyje magnetiniai domenai yra nanodalelių dydžio, t.y., žymiai mažesni ir judresni.

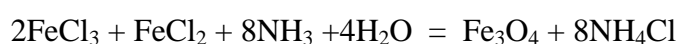
Norint, kad magnetito nanodalelės išliktų pakibusios suspensijoje, jų dydis turėtų būti apie 10 nm. Tokių koloidinių dalelių terminė energija, esant kambario temperatūrai, yra pakankamai didelė ir leidžia išvengti aglomeracijos dėl magnetinės traukos jėgų. Van der Waals'o traukos jėgos stipriau pasireiškia tik esant mažam atstumui tarp nanodalelių. Todėl, panaudojus paviršiaus aktyvias medžiagas, galima atstumti daleles iki tokio atstumo, kuriam esant Van der Waals'o traukos jėgos tampa per silpnos dalelių aglomeracijai. Pačios nanodalelės gali būti gautos arba ilgai smulkinant medžiagą specialiuose rutuliniuose malūnuose, arba atliekant cheminę reakciją tirpale. Pastarasis metodas bus naudojamas šiame darbe.

**Šio darbo tikslas** yra pagaminti magnetitą nanodalelių formoje, atliekant cheminę reakciją vandeniniame tirpale, disperguoti nanodaleles feroskystyje, panaudojant paviršiaus aktyvią medžiagą, ištirti feroskysčio elgesį magnetiniame lauke.

## Darbo aprašymas

### 1. Feroskysčio gaminimas ir elgesys magnetiniame lauke

Magnetito sintezė yra pagrįsta reakcija tarp Fe(II) ir Fe(III) jonų vandeniniame amonjako tirpale:



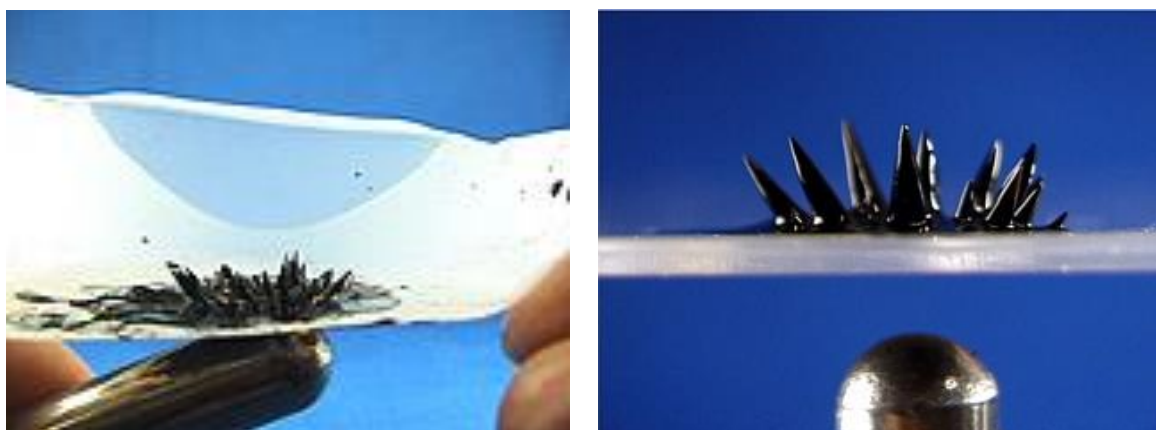
Susidaręs magnetitas sumaišomas su paviršiaus aktyvia medžiaga tetrametilamonio hidroksidu ( $\text{Me}_4\text{NOH}$ ), kuri apsupa magnetito nanodaleles  $\text{OH}^-$  ir  $\text{Me}_4\text{N}^+$  jonais. Taip sukuriama elektrostatinės atostūmio jėgos tarp nanodalelių, išlaikančios jas disperguotas suspensijoje (feroskystyje).

Naudojami tirpalai:

- 1)  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  2.0 M tirpalas 2 M druskos rūgštyje. 1.99 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ištirpina 5.0 ml 2 M HCl, naudoja šviežiai paruoštą tirpalą;
- 2)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1.0 M tirpalas 2 M druskos rūgštyje;
- 3)  $\text{NH}_3$  1.0 M tirpalas vandenyje;
- 4) Tetrametilamonio hidroksido 25% vandeninis tirpalas.

Į 100 ml talpos stiklinėlę įpilama 4 ml 1M  $\text{FeCl}_3$  ir 1 ml 2M  $\text{FeCl}_2$  tirpalo, įmetamas magnetinis maišikliukas, padedama ant magnetinės maišyklės ir pradedama maišyti. Į besimaišantį tirpalą lėtai sulašinama 50 ml 1.0 M  $\text{NH}_3$  tirpalo (iš biuretės ar dalijamojo piltuvėlio, per ~5 min). Pradžioje susidariusios rudos nuosėdos greitai pavirsta į juodas (magnetitą). Sulašinus visą amonjako tirpalą, nutraukiamas maišymas ir magneto pagalba iš stiklinės ištraukiamas magnetinis maišikliukas. Tirpalas paliekamas ~ 5 minutes nusistovėti ir iš stiklinės išpilamas skaidrus tirpalas, stengiantis prarasti kuo mažiau juodų nuosėdų. Likęs skystis su nuosėdomis perpilamas į plastikinį svėrimo laivelį, apiplaunant kelis kartus stiklinėlės sieneles nedaug vandens. Pridėjus stiprų magnetą prie svėrimo laivelio dugno (magnetito nuosėdos pritraukiamos magneto), nupilama kuo daugiau šviesaus skysčio. Ant likusių juodų nuosėdų užpilame nedaug vandens, pamaišoma stikline lazdele ir, vėl naudojant magnetą, nupilamas šviesus skystis. Nuosėdų praplovimas vandeniu ir skysčio nupylimas pakartojamas dar kartą. Kitas būdas atskirti magnetito nuosėdas gali būti centrifugavimas.

And magnetito nuosėdų laivelyje užlašinama 2 ml 25 % tetrametilamonio hidroksido tirpalo, mišinys pamaišomas apie 1 min stikline lazdele. Gaunama magnetito nanodalelių suspensija skystyje. Prie laivelio dugno pridamas stiprus magnetas, jį judinant pritraukiama kuo daugiau feroskysčio ir, neatitraukiant magneto nuo dugno, nupilame tamsų skystį į kitą indą. Judinant sukamaisiais judesiais magnetą po laivelio dugnu, stebime jame likusio feroskysčio elgesį magnetiniame lauke. Judinant magnetą, feroskystyje turi susiformuoti spygliuotos struktūros, judančios pagal magneto judesius (žiūr. 2 pav.). Jei to nematome arba jei spygliai labai maži, vadinasi, suspensija yra per daug praskiesta arba per daug koncentruota. Tokiu atveju, pradžioje pabandoma nupilti dar kažkiek skysčio, laikant magnetą prie laivelio dugno. Jei magnetas vis dar nesuformuoja spygliuotų struktūrų suspensijoje, gali būti, kad ji per koncentruota. Tada bandome praskiesti suspensiją, užlašinant lašą distiliuoto vandens ir pamaišant stikline lazdele. Jei kokybiškas feroskystis vis dar nesusidaro, galima užlašinti dar 1-2 lašus vandens. Gavus magneto poveikyje spygliuotas struktūras feroskystyje, daugmaž įvertinamas spyglių aukštis.



2 pav. Spygliuotų struktūrų susidarymas feroskystyje magnetinio lauko poveikyje.

Kuo geresnė feroskysčio kokybė, tuo aukštesni spygliai susidaro. Spygliai susidaro dėl suspenduotų dalelių paviršiaus nestabilumo, kuris sukuria mažas bangas, pastoviai egzistuojančias feroskysčio paviršiuje. Magnetiniame lauke (priartinus magnetą) tų bangų amplitudė didėja, kol bangos susiformuoja į smailes. Jei magnetinis laukas yra pakankamai stiprus, feroskysčio paviršiuje pasirodo spygliai, išsirikiuojantys ir judantys pagal magnetinio lauko linijas. Stiprėjant magnetiniam laukui didėja ir spygliai, kas rodo gerą feroskysčio kokybę. Tačiau, jei magnetinis laukas yra per stiprus, suspenduotos magnetinės dalelės gali išsiskirti (nusėsti) iš skysčio, tokiu atveju spygliuotos struktūros nebesusidaro.

Su susintetintu feroskysciu galima padaryti daug įspūdingų bandymų, pvz., feroskysčio pakėlimą magnetu. Prie feroskysčio paviršiaus iš viršaus nuleidžiamas stiklinis mėgintuvėlis, į kurį palengva kišamas magneto strypelis. Magnetui pakankamai priartėjus prie feroskysčio

paviršiaus, feroskystis pakyla ir suformuoja pagal magnetinio lauko linijas orientuotus spyglius ant mėgintuvelio galo (3 pav.). Keliant mėgintuvėlyje esantį magnetą, feroskysčio spygliai kyla kartu su magnetu, sekdami magnetinio lauko linijas.



3 pav. Feroskysčio pakėlimas magnetu

Klauskite laboranto ar dėstytojo, kokius bandymus reikėtų atlikti su pagamintu feroskysčiu.

## 2. Klausimai darbo gynimui

Magnetinės medžiagos: paramagnetikai, feromagnetikai, ferimagnetikai, antiiferomagnetikai, jų savybės

Feroskysčiai

## 3. Literatūra

1) P. Berger, N.B. Adelman, K.J. Beckman, D.J. Campbell, A.B. Ellis, G.C. Lisensky. Preparation and properties of an aqueous ferrofluid. Journal of Chemical Education, 76/7 (1999) 943.

2) <http://mrsec.wisc.edu/Edetc/nanolab/ffexp/index.html>