

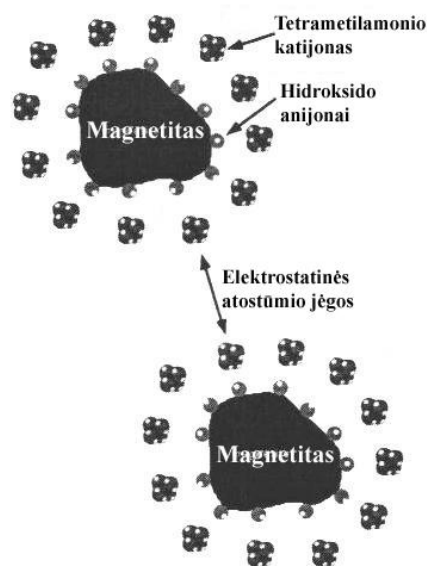
11. FEROSKYSČIO GAMINIMAS IR SAVYBIŲ TYRIMAS

Įvadas

Pagaminti magnetinį skystį nelengva. Magnetinės kietos medžiagos gali būti paverstos skysčiu jas 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 (ang. 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 kietųjų diskų kompiuteriuose. Medicinoje buvo pasiūlyta panaudoti feroskysčio pavarą (ang. 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 ir mikrokontaktų gaminimo bei 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 gaminime 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 feritai). Gautų nanodalelių dispergavimui skystyje ir susidariusios



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

koloidinės suspensijos stabilizavimui naudojamos paviršiaus aktyviosios 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 aktyvioji medžiaga, sukelianti sterines atostūmio jėgas aliejiniuose feroskysčiuose. Joninės paviršiaus aktyviosios medžiagos, pvz., tetrametilamonio hidroksidas sukuria elektrostazines atostūmio jėgas tarp magnetinių nanodalelių vandeniniuose feroskysčiuose.

Magnetines magnetito savybes lemia jo struktūra. Magnetitas (Fe_3O_4 arba FeFe_2O_4) virš 120 K kristalizuojasi į apverstą špinelio struktūrą. Magnetito struktūroje oksido jonai sudaro tankiausią kubinę sanglauda, kurioje Fe^{2+} jonai užima 1/4 oktaedrinių tuštumų, o Fe^{3+} jonai lygiomis dalimis pasiskirsto po 1/4 oktaedrinių ir 1/8 tetraedrinių tuštumų. Geležies jonų pasiskirstymą po tetraedrines ir oktaedrines tuštumas galima užrašyti taip: $[\text{Fe}^{3+}]_4[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_6\text{O}_4$. Fe^{3+} jonų d-elektronų sukinių oktaedrinėse tuštumose orientuoti priešingai (antilygiagrečiai) Fe^{3+} jonų elektronų sukiniams tetraedrinėse tuštumose, vadinasi, jie kompensuoja vienas kitą ir neduoda indėlio į medžiagos magnetizmą. Tačiau Fe^{2+} jonų d-elektronų sukinių orientuojasi lygiagrečiai kaimyninėse oktaedrinėse tuštumose esančių Fe^{3+} 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. MnFe_2O_4 ir CoFe_2O_4 , irgi turintys apverstą špinelio struktūrą, taip pat gali būti naudojami feroskysčiams gaminti.

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

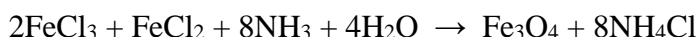
Norint, kad magnetito nanodalelės išliktų pakibusios suspensijoje, jų dydis turėtų būti apie 10 nm. Tokių koloidinių dalelių terminė energija, esant kambario temperatūrai, yra pakankamai didelė ir leidžia išvengti aglomeracijos dėl magnetinės traukos jėgų. Van der Waals'o traukos jėgos stipriau pasireiškia tik esant mažam atstumui tarp nanodalelių. Panaudojus paviršiaus aktyviasias medžiagas, dalelės atsistumia viena nuo kitos 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 feroskystį ir ištirti jo elgesį magnetiniame lauke.

Darbo aprašymas

1. Feroskysčio gaminimas ir elgesys magnetiniame lauke

Magnetito sintezė yra pagrįsta reakcija tarp Fe^{2+} ir Fe^{3+} jonų vandeniniame amoniako tirpale:



Susidaręs magnetitas sumaišomas su paviršiaus aktyviaja medžiaga tetrametilamonio hidroksidu (Me_4NOH), kuri apsupa magnetito nanodaleles OH^- ir Me_4N^+ 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. **Šį tirpalą reikia pasiruošti**, tam į 25 ml stiklinėlę atsveriami 1,99 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ir ištirpinama 5,0 ml 2 M HCl

2) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1,0 M tirpalas 2 M druskos rūgštyje;

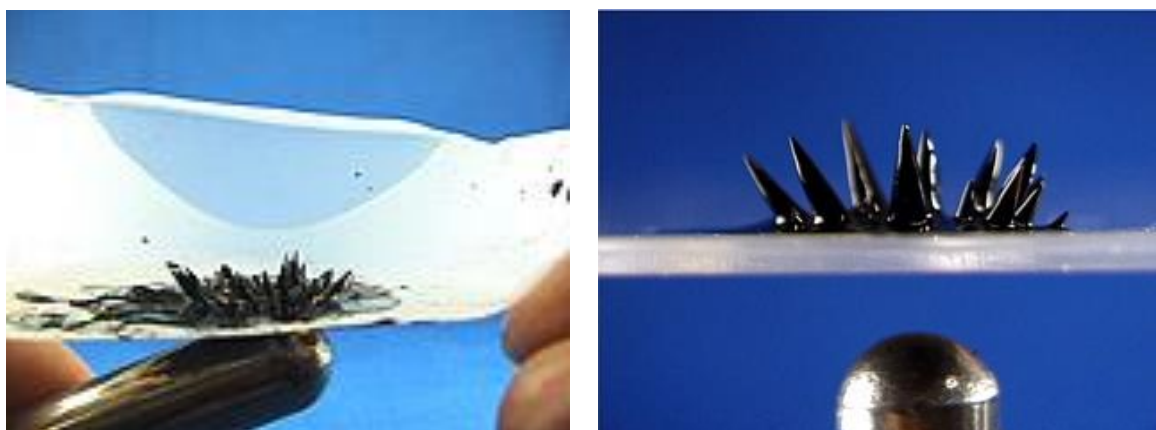
3) NH_3 1,0 M tirpalas vandenyje. **Šį tirpalą reikia pasiruošti**, tam į 50 ml matavimo kolbą įpilama 3,75 ml konc. NH_3 ir skiedžiama iki žymos;

4) Tetrametilamonio hidroksido 25 % vandeninis tirpalas.

Į 100 ml talpos stiklinėlę įpilama 4 ml 1 M FeCl_3 ir 1 ml 2 M FeCl_2 tirpalo, įmetamas magnetinis maišikliukas, padedama ant magnetinės maišyklės ir pradedama maišyti. Į besimaišantį tirpalą lėtai sulašinama 50 ml 1,0 M NH_3 tirpalo (iš biuretės ar dalijamojo piltuvėlio, per ~5 min). Pradžioje susidariusios rudos nuosėdos greitai pavirsta į juodas (magnetitą). Sulašinus visą amoniako tirpalą, nutraukiamas maišymas ir magneto pagalba iš stiklinės ištraukiamas magnetinis maišikliukas. Tirpalas paliekamas ~ 5 minutes nusistovėti ir iš stiklinės nupilamas skaidrus tirpalas (dekantuojama), stengiantis prarasti kuo mažiau juodų nuosėdų. Pridėjus stiprų magnetą prie stiklinėlės dugno (magnetito nuosėdos pritraukiamos magneto), nupilama kuo daugiau šviesaus skysčio. Ant likusių juodų nuosėdų užpilame nedaug vandens (iki 10 ml), pamaišoma stikline lazdele ir, vėl naudojant magnetą, nupilamas šviesus skystis. Nuosėdų praplovimas vandeniu ir skysčio nupylimas pakartojamas dar kartą.

Ant magnetito nuosėdų stiklinėlėje užlašinama 2 ml 25 % tetrametilamonio hidroksido tirpalo, mišinys pamaišomas apie 1 min stikline lazdele. Gaunama magnetito nanodalelių suspensija skystyje. Prie stiklinėlės dugno pridedamas neodimio magnetas, jį judinant pritraukiama kuo daugiau feroskysčio ir, neatitraukiant magneto nuo dugno, nupilame tamsų skystį į kitą indą. Judinant sukamaisiais judesiais magnetą po stiklinėlės dugnu, stebime jame likusio feroskysčio elgesį magnetiniame lauke. Judinant magnetą (atitraukiant ar pritraukiant

magnetą prie stiklinėlės dugno bei jį judinant į šonus), feroskystyje turi susiformuoti spygliuotos struktūros, judančios pagal magneto judesius (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 stiklinėlės 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, apytiksliai 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 feroskysčiu galima padaryti daug įspūdingų bandymų, pvz., feroskysčio pakėlimą magnetu. Prie feroskysčio paviršiaus iš viršaus nuleidžiamas stiklinis mėgintuvėlis, į kurį palengva kišamas magneto strypelis.



3 pav. Feroskysčio pakėlimas magnetu

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

Gautasis feroskystis ir su juos atliekami bandymai magnetiniame lauke nufotografuojami (nuotraukos pridedamos prie darbo aprašymo) bei parodomi dėstytojui.

2. Klausimai darbo gynimui

Magnetinės medžiagos: paramagnetikai, feromagnetikai, ferimagnetikai, antiferomagnetikai, jų faziniai virsmai.

Feroskysčiai ir jų savybės.

Magnetitas ir jo kristalinė struktūra.

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>