

PRIPRAVA MAGNETNIH TEKOČIN THE PREPARATION OF MAGNETIC FLUIDS

Aljoša Košak¹, Darko Makovec¹, Andrej Žnidaršič², Miha Drofenik^{1,3}

¹Institut "Jožef Stefan" Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

²Iskra-Feriti d.o.o, Stegne 29, 1000 Ljubljana, Slovenija

³Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenija
aljosa.kosak@ijs.si

Prejem rokopisa – received: 2004-10-04; sprejem za objavo – accepted for publication: 2005-01-10

Za praktično uporabo morajo magnetne tekočine zadostiti dvema osnovnima zahtevama: dobrim magnetnim lastnostim in stabilnosti. Za doseganje obojega je potrebna optimalna količina surfaktanta, adsorbirana na površini delcev. V prispevku je predstavljen izvoren način priprave magnetnih tekočin, ki je sestavljen iz oblačenja nanodelcev z dispergiranjem v oleinski kislini in raztapljanja odvečne kisline z acetonom. Vsebnost adsorbirane oleinske kisline na delcih smo uravnavali s količino acetona, uporabljenega med spiranjem oblečenih delcev. V delu obravnavamo odvisnost med vsebnostjo magnetnih nanodelcev v magnetni tekočini in vsebnostjo dispergirane oleinske kisline na površini delcev po oblačenju.

Ključne besede: magnetne tekočine, maghemit, nanodelci, mikroemulzija

Magnetic fluids for technological applications have to satisfy two important requirements – good magnetic properties and stability. To attain both requirements, an optimal content of surfactant molecules, adsorbed onto the particle surface, is needed. In this work a novel preparation process for a magnetic fluid is presented. The magnetic-fluid preparation process consisted of the coating of magnetic nanoparticles with an oleic acid and washing of the oleic acid excess with acetone. The content of oleic acid adsorbed onto the particle surface was adjusted by the quantity of acetone added to the nanoparticles after the coating process. In this work we looked at the relationship between the magnetic nanoparticles in the magnetic fluid and the content of oleic acid adsorbed onto the particle surface.

Keywords: magnetic fluids, maghemite, nanoparticles, microemulsion

1 UVOD

Magnetna tekočina je koloidna disperzija superparamagnetnih delcev, prevlečenih s tankim slojem površinsko aktivne snovi (surfaktanta) v nosilni tekočini. Termično Brownovo gibanje vzdržuje delce, suspendirane v nosilni tekočini, tanka plast surfaktanta na površini delcev pa preprečuje njihovo aglomeracijo. Kot nosilna tekočina se uporabljajo predvsem različni ogljikovodiki kot nepolarni medij in voda kot polarni. Odvisno od izbire nosilne tekočine razlikujemo ionske magnetne tekočine na vodni osnovi ("ionic aqueous ferrofluids") in magnetne tekočine na nepolarni osnovi ("surfacted ferrofluids")¹.

V magnetnih tekočinah na osnovi nepolarnih nosilnih tekočin so delci sterično stabilizirani. Molekule surfaktantov, uporabnih za sterično stabilizacijo delcev, so navadno sestavljene iz hidrofилne glave, ki kaže afiniteto do površine delca, in dolge hidrofobne verige, ki ima afiniteto do nepolarne nosilne tekočine. Najpogosteje se uporabljajo različne monokarboksilne kisline (npr. oleinska kislina)^{1,2}.

Makroskopsko je magnetna tekočina dvofazni sistem, v katerem nosilna tekočina določa kemijske in mehanske lastnosti sistema, medtem ko določajo nanodelci v disperznem stanju magnetne lastnosti sistema. Delci morajo imeti ozko porazdelitev velikosti okoli 10 nm in velik magnetni moment, zato se za pripravo magnetnih tekočin navadno uporabljajo kovinski delci ali delci

feritov, med katerimi sta najbolj znana dva železova oksida – magnetit Fe₃O₄ in maghemit γ-Fe₂O₃.

Uporabnost magnetne tekočine določata predvsem njena magnetizacija, ki je odvisna od vsebnosti stabilno dispergiranih magnetnih delcev. Dobre magnetne lastnosti in stabilnost, kljub daljši izpostavljenosti gravitacijskemu ali magnetnemu polju, omogočata magnetnim tekočinam široko področje tehnoloških aplikacij (tesnjenje, dušenje, prenos toplote, separiranje, za senzorje, ležaje, ...) in pomembno vlogo v biomedicini za diagnostične in terapevtske aplikacije, kot so na primer ciljno doziranje zdravilnih učinkovin, NMR-slikanje, magnetorelaksometrija, radioterapija, hipertermija itd.³

Priprava magnetnih tekočin sestoji iz sinteze magnetnih nanodelcev, adsorpcije surfaktanta na njihovi površini in suspendiranja prevlečenih nanodelcev v nosilni tekočini. Med obstoječimi načini priprave magnetnih nanodelcev je največ v uporabi sinteza s koprecipitacijo, vendar je slabost te metode v pomanjkljivi kontroli velikosti in morfologiji delcev. Eden izmed možnih načinov priprave magnetnih nanodelcev z ozko porazdelitvijo velikosti, ki omogoča odlično kontrolo velikosti in oblike delcev, homogenosti in kemijske sestave, je precipitacija v reverzni mikroemulziji. Reverzno mikroemulzijo lahko opredelimo kot optično izotropen in termodinamsko stabilen sistem, v katerem so drobne kapljice vode, obdane z molekulami surfaktanta, stabilno dispergirane v nepolarnem mediju. Dispergirane vodne kapljice, obdane z molekulami

surfaktanta, t. i. reverzne micelle, rabijo kot mikroreaktorji, v katerih se opravlja sinteza nanodelcev. Velikost delcev je tako termodinamsko določena z velikostjo micel oziroma z molskim razmerjem voda / surfaktant (w) ⁴.

Sinteza maghemitnih nanodelcev s precipitacijo v mikroemulziji poteka v dveh stopnjah. V prvi pride do obarjanja Fe (II) in Fe (III) hidroksidov in z oksidacijo Fe (II) hidroksidov v drugi stopnji pa do nastanka maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Vsebnost magnetnih delcev, stabilno suspendiranih v nosilni tekočini, in s tem njena magnetizacija sta pretežno odvisna od učinkovitosti adsorpcije molekul surfaktanta na površini delcev. Za pripravo stabilnih magnetnih tekočin visoke magnetizacije sta predvsem potrebni izbira in optimalna količina surfaktanta, adsorbiranega na površini delcev. Kot surfaktant za nepolarne tekočine se navadno uporablja oleinska kislina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$). V postopkih, ki so sedaj v uporabi za pripravo magnetnih tekočin, se uravnava primerna količina oleinske kisline preprosto s spreminjanjem njenega razmerja do magnetnih delcev. V tem prispevku predstavljamo izviren postopek oblačenja magnetnih nanodelcev, ki sestoji iz dispergiranja nanodelcev v oleinski kislini in raztapljanja neadsorbirane oleinske kisline z acetonom. Pri raztapljanju presežka oleinske kisline se preferenčno raztopi nevezana kislina. Tako se zveča delež kisline, ki je močnejše vezana na površino delcev.

Namen našega dela je bil raziskati vpliv postopka oblačenja maghemitnih nanodelcev na stabilnost in magnetne lastnosti magnetnih tekočin.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

2.1 Sinteza nanodelcev maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Nanodelce maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) smo pripravili s precipitacijo v reverzni mikroemulziji. Mikroemulzijski sistem je vseboval 1-hexanol kot oljno fazo, heksadeciltrimetil amonijev bromid (CTAB) kot surfaktant, 1-butanol kot kosurfaktant in vodno raztopino soli ⁵.

Za sintezo nanodelcev smo pripravili dve mikroemulziji enake sestave, ki je ustrezala masnemu razmerju vodna faza / heksanol / CTAB / butanol = 40/15/27/18. Razmerje med surfaktantom in kosurfaktantom je bilo v obeh mikroemulzijah pri vseh eksperimentih enako masnemu razmerju 60/40.

Mikroemulzija $\mu\text{E-A}$ je vsebovala vodno raztopino soli FeSO_4 (0,135 M) in $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (0,113 M), medtem ko je mikroemulzija $\mu\text{E-B}$ vsebovala 0,5 M vodno raztopino obarjalnega reagenta tetrametil amonijevega hidroksida TMAH. Ob zmešanju obeh mikroemulzij je v prvi stopnji kot rezultat reakcije med vodno raztopino železovih soli in vodno raztopino obarjalnega reagenta prišlo do obarjanja Fe (II) in Fe (III) hidroksidov v alkalnem mediju (pH \approx 12). Z oksidacijo oborjenih Fe

(II) hidroksidov na zraku je v drugi stopnji nastal maghemitni produkt ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Temperaturo med obema stopnjama smo vzdrževali konstantno pri 50 °C in pH pri 12. Po dveh urah smo končni produkt centrifugirali in sprali z 1-odstotno etanolno raztopino TMAH. Del produkta smo posušili pri 70 °C in ga karakterizirali z uporabo presevnega elektronskega mikroskopa (TEM) in rentgenske praškovne difrakcije (XRD). Pri vzorcih smo izmerili specifično površino (BET) in specifično magnetizacijo pri sobni temperaturi. Velikost delcev smo izračunali na osnovi podatkov o BET ob predpostavki, da so delci kroglične oblike, in iz podatkov rentgenske praškovne difrakcije z uporabo Scherrerjeve metode ⁶.

2.2 Oblačenje nanodelcev

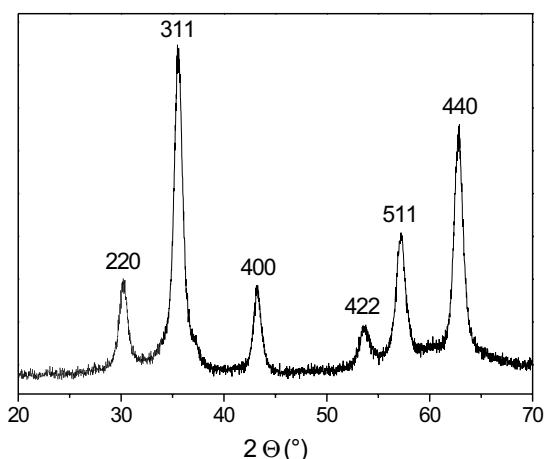
Nanodelce po sintezi ni možno neposredno dispergirati v nepolarnih nosilnih tekočinah. Za doseganje stabilnosti magnetnih tekočin je zato potrebno zagotoviti zadosten sterični odboj med delci, ki ga je možno doseči z adsorpcijo molekul surfaktanta na površini delcev. Površinska koncentracija adsorbiranih molekul surfaktanta ne sme biti prevelika, saj odvečen surfaktant znižuje specifično magnetizacijo magnetne tekočine. Zato je treba izbrati takšne pogoje oblačenja nanodelcev, pri katerih dobimo optimalno površinsko koncentracijo adsorbiranih molekul surfaktanta, medtem ko neadsorbirani surfaktant ni prisoten.

0,4 g neposušeni nanodelcev maghemita, sintetiziranih s precipitacijo v mikroemulziji, smo večkrat sprali z 1-odstotno etanolno raztopino TMAH in jih magnetno oddekantirali. Delcem smo dodali 2,5 ml oleinske kisline na gram delcev in mešali pri temperaturi 95 °C. Dodatek oleinske kisline je bil v vseh eksperimentih enak. Po 30 min smo mešanje ustavili, mešanico ohladili na sobno temperaturo in jo spirali z različnimi količinami acetona z namenom odstraniti odvečno, neadsorbirano oleinsko kislino in uravnati površinsko koncentracijo adsorbiranih molekul. Volumen acetona smo spreminjali med 20 ml in 200 ml. Aceton kot delno polaren medij se je izkazal kot najustreznejše sredstvo za spiranje odvečne oleinske kisline. Sprane oblečene nanodelce maghemita smo nato posušili pri 70 °C in jih karakterizirali s presevnim elektronskim mikroskopom (TEM, Jeol JEM 2000 FX). Za pripravo vzorca za TEM smo oblečene maghemitne nanodelce dispergirali v etanolu in disperzijo nanесли na ogljikovo plast nosilca vzorca za TEM.

S tehtanjem pred žarjenjem in po njem do 600 °C v peči smo gravimetrično določili sestavo oblečenih nanodelcev. Vsebnost oleinske kisline na delcih po oblačenju se je neposredno izražala tudi v spremembi specifične magnetizacije zmesi (suscepto-magnetometer, DSM-10, Manics 67120). Za primerjavo smo nanodelce oblekli z oleinsko kislino tudi po »klasični« metodi, brez spiranja z acetonom. V tem primeru smo delce ločili od odvečne oleinske kisline z dodatkom vode.

2.3 Dispergiranje delcev

Posušene nanodelce maghemita, oblečene z oleinsko kislino, smo v naslednjem koraku z ultrazvokom dispergirali v izooktanu in kerozinu kot nepolarnih nosilnih tekočinah. Delce smo dodali v prebitni količini, torej več kot se jih je lahko dispergiralo v nosilni tekočini. "Prenasičeno" disperzijo smo nato centrifugirali pri 3000 r/min 5 min v centrifugi "Eppendorf 5804". Del dispergiranih delcev se je zaradi aglomeracije med centrifugiranjem posedel. Stabilna disperzija, ki je ostala po centrifugiranju, pa je bila magnetna tekočina z največjo vsebnostjo dispergiranih magnetnih delcev. Pri pripravi magnetne tekočine smo izmerili specifično magnetizacijo in vizualno ovrednotili njeno stabilnost. Gravimetrično smo določili sestavo magnetne tekočine. S tehtanjem pred sušenjem in po njem pri temperaturi 70 °C smo dobili podatek o vsebnosti nosilne tekočine, s tehtanjem pred žarjenjem in po njem pri 600 °C pa podatek o vsebnosti oleinske kisline, adsorbirane na površini delcev.



Slika 1: XRD sintetiziranih maghemitnih nanodelcev
Figure 1: X-ray diffraction pattern of synthesized maghemite nanoparticles

Cilj našega dela je bil ovrednotiti vpliv količine surfaktanta (oleinske kisline), adsorbiranega na nanodelcih, za pripravo stabilne magnetne tekočine. Poudarek je bil na pripravi magnetne tekočine z največjo možno vsebnostjo magnetnih delcev.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

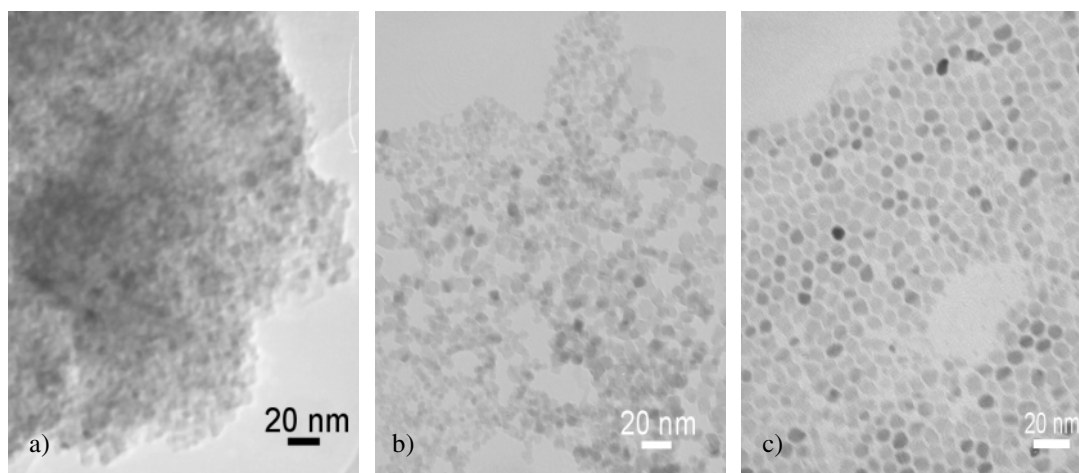
3.1 Sinteza maghemitnih nanodelcev

Rentgenski praškovni difraktogram (XRD) vzorca, sintetiziranega s precipitacijo v reverzni mikroemulziji, prikazuje široke reflekse, ki ustrezajo kubični spinelni strukturi (**slika 1**). Dva železova oksida maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) in magnetit ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) imata spinelno strukturo. Ločita se predvsem po vsebnosti Fe^{2+} -ionov. Kemijska analiza sintetiziranih nanodelcev je pokazala nizek masni delež Fe^{2+} ($\approx 2\%$), zato smo prepričani, da so pri sintezi nastali maghemitni nanodelci.

Širina spinelnih vrhov je ustrezala velikosti nanodelcev 10 nm. Izmerjena specifična površina maghemitnih nanodelcev je bila okoli 106 m²/g, kar je ustrezalo izračunani velikosti nanodelcev ≈ 11 nm. Magnetizacija delcev je bila okoli 56 Am²/kg.

3.2 Oblečenje in dispergiranje nanodelcev

Slika 2 prikazuje TEM posnetke nanodelcev po sintezi (a), po oblečenju z oleinsko kislino (b) in po dispergiranju v izooktanu (c). S TEM-posnetkov je razvidno, da so neoblečeni nanodelci maghemita močno aglomerirani (**Slika 2a**). Po oblečenju nanodelcev je oleinska kislina, adsorbirana na površini delcev, sterična ovira, ki preprečuje njihovo aglomeracijo. Delci po oblečenju so bili v kontaktu, vendar niso tvorili velikih aglomeratov kot pred oblečenjem. Po sušenju magnetne tekočine dispergiranih delcev na ogljikovi plasti nosilca vzorca za TEM so se nanodelci samouredili (self-assembly) v dvodimenzionalno gosto zloženo plast. Samoureditev delcev med sušenjem dokazuje, da so bili



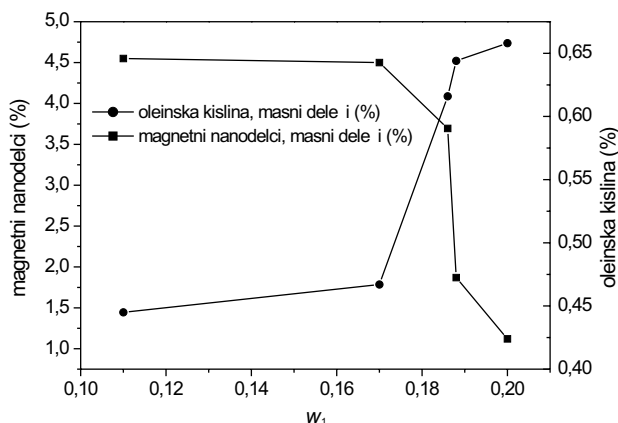
Slika 2: TEM-posnetki a) neoblečenih, b) oblečenih in c) dispergiranih nanodelcev maghemita
Figure 2: TEM images of a) uncoated b) coated and c) dispersed maghemite nanoparticles

v disperziji popolnoma deaglomerirani. Velikost delcev, izmerjena na TEM posnetku, (10 ± 2) nm, se dobro sklada z ocenjenima vrednostima, tako na osnovi širjenja spinelnih vrhov rentgenskega posnetka kakor tudi na osnovi izmerjene specifične površine.

Pri oblačenju nanodelcev s plastjo molekul surfaktanta smo se želeli čim bolj približati optimalni količini molekul surfaktanta, adsorbiranih na površini delcev, in se izogniti neadsorbiranemu surfaktantu, ki znižuje specifično magnetizacijo magnetne tekočine. Pri dispergiranju magnetnih nanodelcev v ustrezni količini oleinske kisline pri povišani temperaturi se je del oleinske kisline adsorbiral na površini delcev, odvečno oleinsko kislino pa smo sprali z acetonom. S spreminjanjem količine acetona, ki smo ga dodali oblečenim delcem, smo vplivali na ravnotežje med molekulami oleinske kisline, adsorbiranimi na površini delcev, in neadsorbiranimi molekulami oleinske kisline v raztopini, s čimer smo spreminjali površinsko koncentracijo molekul oleinske kisline na delcih. Vsebnost oleinske kisline na delcih po oblačenju se je zmanjševala s povečevanjem količine acetona.

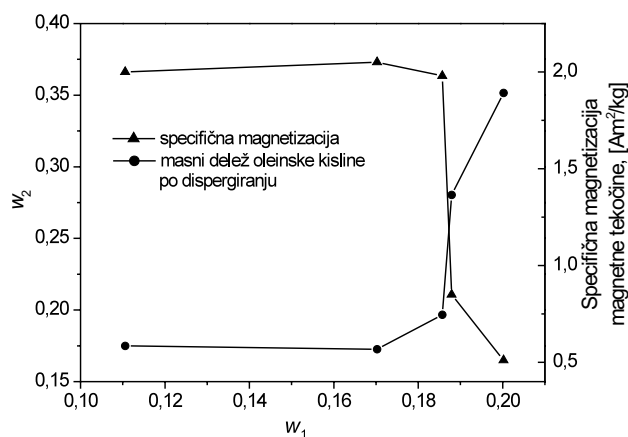
Slika 3 prikazuje odvisnost sestave magnetne tekočine od vsebnosti oleinske kisline na delcih po oblačenju. Po dispergiranju nanodelcev v nosilni tekočini smo iz disperzije s centrifugiranjem izločili aglomerirane delce. Visoko vsebnost nanodelcev, stabilno dispergiranih v magnetni tekočini, smo dobili z dispergiranjem delcev, ki so bili oblečeni z majhno količino oleinske kisline od 12 % do 16 %. Pri višjih vsebnosti oleinske kisline na delcih se je vsebnost magnetnih delcev po disperziji drastično zmanjšala.

Slika 4 prikazuje odvisnost masnega deleža oleinske kisline glede na magnetne delce po dispergiranju in sedimentaciji s centrifugiranjem od deleža oleinske kisline na delcih po oblačenju. Po dispergiranju magnetnih delcev z nizko količino adsorbirane oleinske kisline po



Slika 3: Odvisnost sestave magnetne tekočine od vsebnosti oleinske kisline na delcih po oblačenju; masno razmerje oleinske kisline in magnetnih nanodelcev po oblačenju w_1

Figure 3: The magnetic fluid content with respect to the oleic acid content after the coating process; the mass ratio of oleic acid to magnetic nanoparticles after the coating process, w_1



Slika 4: Specifična magnetizacija in sestava magnetne tekočine v odvisnosti od sestave po oblačenju; masno razmerje oleinske kisline in magnetnih nanodelcev po oblačenju w_1 in po dispergiranju w_2

Figure 4: The magnetic fluid composition and the specific magnetization of the magnetic fluid with respect to the composition after the coating process; the mass ratio of the oleic acid to magnetic nanoparticles after coating, w_1 , and dispersing, w_2

oblačenju (11 %) je delež oleinske kisline na delcih v stabilni magnetni tekočini narasel na ≈ 17 %. Po dekantiranju z centrifugiranjem so se torej izločili predvsem delci z nezadostno količino adsorbiranih molekul oleinske kisline, ki je potrebna za zagotovitev sterične stabilizacije. Ko je bila vsebnost oleinske kisline na delcih po oblačenju ≈ 17 %, je ostala vsebnost glede na delce v magnetni tekočini približno enaka. V tem primeru so imeli delci, ki so se med centrifugiranjem "prenasičene" magnetne tekočine posedli, približno enako razmerje med oleinsko kislino in delci kot delci v magnetni tekočini. V primeru ko je bila vsebnost oleinske kisline na delcih po oblačenju višja od 20 %, se je med centrifugiranjem posedlo zelo veliko delcev (**slika 3**), in delež oleinske kisline glede na delce v magnetni tekočini se je bistveno povečal. S povečevanjem oleinske kisline na delcih preko optimalne vrednosti se je vsebnost delcev v magnetni tekočini zmanjševala in posledično se je zmanjšala tudi njena specifična magnetizacija (**slika 4**).

S primerno količino adsorbirane oleinske kisline na magnetnih delcih, ki jo uravnava z optimalno količino acetona pri spiranju odvečne kisline po oblačenju, je možno pripraviti magnetne tekočine z visoko magnetizacijo. Z optimizacijo procesa oblačenja maghemitnih nanodelcev z oleinsko kislino in dispergiranjem oblečenih nanodelcev v n-dekanu kot nepolarni nosilni tekočini lahko dosežemo specifično magnetizacijo preko 15 Am^2/kg . S "klasično" metodo oblačenja nanodelcev, pri kateri odvečna oleinska kislina ni bila sprana z acetonom, nam ni uspelo pripraviti magnetne tekočine s specifično magnetizacijo preko 10 Am^2/kg .

4 SKLEP

V prispevku je predstavljen originalni način priprave magnetnih tekočin, ki je sestavljen iz oblačenja nanodelcev z dispergiranjem v oleinski kislini in raztapljanja odvečne kisline z acetonom. Vsebnost adsorbirane oleinske kisline na delcih smo uravnavali s količino acetona, uporabljenega med spiranjem oblečenih delcev. S spreminjanjem količine acetona, ki smo ga dodali oblečenim delcem, smo vplivali na ravnotežje med molekulami oleinske kisline, adsorbiranimi na površini delcev, in neadsorbiranimi molekulami oleinske kisline v raztopini, s čimer smo spreminjali površinsko koncentracijo molekul oleinske kisline na delcih. Vsebnost oleinske kisline na delcih po oblačenju se je zmanjševala s povečevanjem količine acetona.

Po dispergiranju nanodelcev v nosilni tekočini smo iz disperzije s centrifugiranjem izločili aglomerirane delce. Izkazalo se je, da so imeli po dispergiranju magnetni delci z nizko količino adsorbirane oleinske kisline po oblačenju približno enak delež adsorbirane oleinske kisline na površini kot stabilno dispergirani delci v magnetni tekočini. Po dekantiranju s centrifugiranjem so se izločili predvsem delci z nezadostno količino adsorbiranih molekul oleinske kisline, ki je potrebna za

zagotovitev sterične stabilizacije. V primeru višjih vsebnosti oleinske kisline na delcih po oblačenju se je delež oleinske kisline glede na delce v magnetni tekočini bistveno povečal, in med centrifugiranjem se je posedlo izrazito več delcev. S povečevanjem oleinske kisline na delcih preko optimalne vrednosti se je vsebnost delcev v magnetni tekočini zmanjševala in posledično se je zmanjšala tudi njena specifična magnetizacija.

S primerno količino adsorbirane oleinske kisline na magnetnih delcih, ki jo uravnamo z optimalno količino acetona pri spiranju odvečne kisline po oblačenju, je možno pripraviti magnetne tekočine z visoko specifično magnetizacijo.

5 LITERATURA

- ¹ R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Cambridge University Press, 1985
- ² Blums, A. Cebers, M. M. Maiorov, *Magnetic Fluids*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1996
- ³ J. Popplewell, *Phys. Technol.*, 15 (1984), 150
- ⁴ M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993), 6961
- ⁵ D. Makovec, A. Košak, M. Drofienik, *Nanotechnology*, 15 (2004), S160-S166
- ⁶ B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Reading, MA, 1987