

Pregled tehnika priprave i primjene magnetne koloidne suspenzije željezova oksida - ferrofluida

Plavčić, Sara

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:926326>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-31**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**PREGLED TEHNIKA PRIPRAVE I PRIMJENE MAGNETNE KOLOIDNE
SUSPENZIJE ŽELJEZOVA OKSIDA – FERROFLUIDA**

ZAVRŠNI RAD

**SARA PLAVČIĆ
Matični broj: 1201**

Split, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

PREGLED TEHNIKA PRIPRAVE I PRIMJENE MAGNETNE KOLOIDNE
SUSPENZIJE ŽELJEZOVA OKSIDA – FERROFLUIDA

ZAVRŠNI RAD

SARA PLAVČIĆ
Matični broj: 1201

Split, rujan 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
STUDY ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING

**OVERVIEW OF TECHNIQUES FOR PREPARATION AND APPLICATION
OF MAGNETIC COLLOID SUSPENSION OF IRON OXIDE - FERROFLUID**

BACHELOR THESIS

SARA PLAVČIĆ
Parent number: 1201

Split, September 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj 25. rujna 2019. godine.

Mentor: prof. dr. sc. Pero Dabić

PREGLED TEHNIKA PRIPRAVE I PRIMJENE MAGNETNE KOLOIDNE SUSPENZIJE ŽELJEZOVA OKSIDA – FERROFLUIDA

Sara Plavčić, 1201

Sažetak: Ferrofluidi su koloidne suspenzije magnetnih nanočestica u tekućem mediju koje reagiraju na primijenjeno vanjsko magnetsko polje. Magnetne čestice se lako mogu slijepiti jedna s drugom što se sprječava korištenjem surfaktanata koji oko čestica stvaraju nabijene slojeve koji se onda međusobno odbijaju, tj. kada čestice dođu vrlo blizu jedna drugoj, neće doći do njihove aglomeracije nego će se istovrsni naboji odbiti. Korištenjem surfaktanata se osigurava proizvodnja stabilnih suspenzija.

Kao magnetne čestice najčešće se koriste željezovi (III) oksidi (Fe_3O_4) odnosno magnetit. Ove metalne čestice se lako proizvode i imaju visoko magnetsko zasićenje.

Zbog dobre reakcije na magnetsko polje, ferrofluidi se koriste u različitim područjima. Služe kao brtve, pomažu ciljanu aplikaciju lijekova u organizmu bez velikih nuspojava, smanjuju neželjene vibracije i zagrijavanje u snažnim zvučnicima.

U ovom radu su opisane tehnike pripreme i aplikacije ferrofluida.

Ključne riječi: ferrofluid, magnetne nanočestice, surfaktanti.

Rad sadrži: 43 stranice, 20 slika, 24 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Damir Barbir - član
3. Prof. dr. sc. Pero Dabić - član - mentor

Datum obrane: 18. rujna 2020.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Tehnology Split

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Tehnology, session no. 28 from 25th September 2019.

Mentor: Pero Dabić, full professor, Ph. D.

OVERVIEW OF TECHNIQUES FOR PREPARATION AND APPLICATION OF MAGNETIC COLLOID SUSPENSION OF IRON OXIDE - FERROFLUID

Sara Plavčić, 1201

Abstract: Ferrofluids are colloidal suspensions of magnetic nanoparticles in a liquid carrier that react to an external magnetic field. Due to their small dimensions, magnetic nanoparticles can agglomerate easily and this can be prevented by the use of surfactants. Surfactants form a charged layer around nanoparticles and two same charged layers repulse each other. The use of surfactants ensures the production of stable ferrofluids. The most commonly used magnetic nanoparticles are iron (III) oxides, Fe₃O₄ (magnetite), due to their easy production and high magnetic saturation.

Ferrofluids are widely used because of their great reaction to an external magnetic field. They act as seals in rotating shafts, help in targeted drug delivery in the organism while minimizing side effects, reduce unwanted vibrations and heating in loud speakers.

Methods for the production and application of ferrofluids are described in this paper.

Keywords: ferrofluid, magnetic nanoparticles, surfactants.

Thesis contains: 43 pages, 20 figures, 24 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Miroslav Labor, associate professor, Ph. D. - chair person
2. Damir Barbir, assistant professor, Ph. D. - member
3. Pero Dabić, full professor, Ph. D. - supervisor

Defence date: September 18th, 2020.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Tehnology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Pere Dabića u razdoblju od lipnja do rujna 2020. godine.

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Peri Dabiću na ukazanoj pomoći i stručnim savjetima pri izradi ovog završnog rada.

Zahvaljujem se obitelji na velikoj podršci tijekom dosadašnjeg školovanja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Analizom dostupnih literaturnih znanstvenih izvora prikupiti podatke o mogućim tehnikama pripreme magnetne koloidne suspenzije željezova oksida – ferrofluida. Analizirati promjene i poboljšanja od početaka do danas.

Opisati mogućnost karakterizacije dobivenih ferrofluida uzimajući u obzir veličinu i oblik čestica te dostupne fizikalno-kemijske značajke ferrofluida.

Opisati područja primjene ferrofluida i potrebna svojstva za pojedinu primjenu.

Na osnovi prikupljenih podataka zaključiti koji su osnovni optimalni parametri pripreme te koji je značaj i uporabna vrijednost ferrofluida.

SAŽETAK

Ferrofluidi su koloidne suspenzije magnetnih nanočestica u tekućem mediju koje reagiraju na primijenjeno vanjsko magnetsko polje. Magnetne čestice se lako mogu slijepiti jedna s drugom što se sprječava korištenjem surfaktanata koji oko čestica stvaraju nabijene slojeve koji se onda međusobno odbijaju, tj. kada čestice dođu vrlo blizu jedna drugoj, neće doći do njihove aglomeracije nego će se istovrsni naboji odbiti. Korištenjem surfaktanata se osigurava proizvodnja stabilnih suspenzija.

Kao magnetne čestice najčešće se koriste željezovi (III) oksidi (Fe_3O_4) odnosno magnetit. Ove metalne čestice se lako proizvode i imaju visoko magnetsko zasićenje.

Zbog dobre reakcije na magnetsko polje, ferrofluidi se koriste u različitim područjima. Služe kao brtve, pomažu ciljanu aplikaciju lijekova u organizmu bez velikih nuspojava, smanjuju neželjene vibracije i zagrijavanje u snažnim zvučnicima.

U ovom radu su opisane tehnike pripreve i aplikacije ferrofluida.

Ključne riječi: ferrofluid, magnetne nanočestice, surfaktanti.

SUMMARY

Ferrofluids are colloidal suspensions of magnetic nanoparticles in a liquid carrier that react to an external magnetic field. Due to their small dimensions, magnetic nanoparticles can agglomerate easily and this can be prevented by the use of surfactants. Surfactants form a charged layer around nanoparticles and two same charged layers repulse each other. The use of surfactants ensures the production of stable ferrofluids. The most commonly used magnetic nanoparticles are iron (III) oxides, Fe_3O_4 (magnetite), due to their easy production and high magnetic saturation.

Ferrofluids are widely used because of their great reaction to an external magnetic field. They act as seals in rotating shafts, help in targeted drug delivery in the organism while minimizing side effects, reduce unwanted vibrations and heating in loud speakers.

Methods for the production and application of ferrofluids are described in this paper.

Keywords: ferrofluid, magnetic nanoparticles, surfactants.

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	3
1.1. Magnetizam.....	4
1.2. Surfaktanti	6
1.3. Metalne čestice.....	7
1.4. Zaštita nanočestica	7
1.4.1. Organski premazi	7
1.4.2. Organski surfaktanti	8
1.4.3. Polimeri	8
1.4.4. Metalni oksidi.....	8
1.4.5. Dragocjeni metali	8
1.4.6. Silicijev dioksid.....	9
1.4.7. Ugljik	9
2. TEHNIKE PRIPRAVE MAGNETNE KOLOIDNE SUSPENZIJE ŽELJEZOVA OKSIDA - FERROFLUIDA	10
2.1. Mokro mljevenje	11
2.2. Koprecipitacija	11
2.2.1. Sinteza ferrofluida.....	12
2.2.2. Koprecipitacija uz prisustvo PAA oligomera.....	14
2.2.3. Priprava ferrofluida s citričnom kiselinom.....	16
2.3. Mikroemulzija.....	17
2.4. Solvotermalna (hidrotermalna) sinteza	17
2.5. Sonokemijska reakcija	17
2.6. Mikrovalna metoda	18
2.7. Laserska piroliza	18
3. KARAKTERIZACIJA FERROFLUIDA	19

3.1.	Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM).....	20
3.2.	Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)	22
3.3.	Difrakcija X-zraka.....	22
3.4.	Magnetometrija vibrirajućeg uzorka	24
3.5.	Fotoelektronska spektroskopija X-zraka.....	26
3.6.	Dinamičko rasipanje svjetla	26
3.7.	Zeta potencijal.....	27
4.	PODRUČJA PRIMJENE FERROFLUIDA.....	30
4.1.	Industrijska primjena.....	32
4.2.	Dostava lijekova u organizmu.....	33
4.3.	Bioseparacija.....	33
4.4.	Hipertermija	33
4.5.	Katalizatori.....	34
4.6.	Ekstrakcija uzoraka pomoću ferrofluida	34
5.	RASPRAVA.....	35
5.1.	Tehnike pripreve ferrofluida	36
5.2.	Karakterizacija ferrofluida	36
5.3.	Primjena ferrofluida	38
6.	ZAKLJUČAK.....	39
7.	LITERATURA	41

UVOD

Ferrofluidi su koloidne suspenzije magnetnih materijala u tekućem mediju te su primjer tekućina koje reagiraju na prisustvo vanjskog magnetskog polja. Kombinacija tekućeg i magnetnog ponašanja znači da se lokacija tekućine može kontrolirati primjenom magnetskog polja.¹

Prvo su razvijeni u NASA-i 1960-ih godina gdje su se koristili kao brtve rotirajućih osovina satelita, a danas imaju istu svrhu u različitim uređajima. Koriste se u snažnim zvučnicima za hlađenje i prigušivanje neželjenih vibracija.¹

Većina aplikacija ferrofluida zahtjeva da su magnetne nanočestice kemijski stabilne, jednakih veličina i da posjeduju svojstvo dobre disperzije u tekućim medijima.²

1. OPĆI DIO

Ferrofluid je koloidna smjesa magnetskih čestica u tekućem mediju, vodi, ulju ili organskoj otopini, koje su prevučene surfaktantima koji sprječavaju njihovu aglomeraciju.³

Uobičajeni sastav ferrofluida iznosi 5 vol % magnetskih čestica, 10 vol % surfaktanta i 85 vol % tekućeg nosača.³

Čestice u ferrofluidu imaju promjer od uobičajeno 10 nm i sastavljene su od ferromagnetskih spojeva poput magnetita (Fe_3O_4) ili hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Moraju biti dovoljno male kako bi bile jednoliko rasprostranjene u tekućini Brownovim gibanjem, ali i dovoljno velike da svaka od njih ima značajan magnetski doprinos.⁴

Kada vanjsko magnetsko polje nije prisutno, fluid nije magnetičan i raspored čestica je nasumičan. Kada je vanjsko magnetsko polje prisutno, nanočestice su usklađene s magnetskim poljem. Uklanjanjem magnetskog polja, čestice se vraćaju u nasumičan raspored.³

1.1. Magnetizam

Različiti materijali različito reagiraju na djelovanje vanjskog magnetskog polja. Opis orijentacija magnetskih momenata u materijalu pomaže u identifikaciji različitih oblika magnetizama.²

Postoji pet oblika magnetizma, a to su dijamagnetizam, paramagnetizam, ferromagnetizam, antiferromagnetizam i ferrimagnetizam.²

Pri djelovanju vanjskog magnetskog polja, atomske strujne petlje, stvorene kretanjem orbitala elektrona, suprotstavljaju se primijenjenom magnetskom polju. Svi materijali pokazuju ovakvo lagano suprotstavljanje magnetskom polju što se naziva dijamagnetizmom. Dijamagnetizam je prisutan u materijalima s popunjenom elektronskom ljuskom gdje su magnetski momenti parni i međusobno se poništavaju.²

Magnetizam približno prati Curiev zakon koji navodi da je magnetska osjetljivost, χ , obrnuto proporcionalna temperaturi prema jednadžbi (1):

$$M = \chi \times H = \frac{C \times H}{T} \quad (1)$$

pri čemu je M - magnetizacija, H - pomoćno magnetsko polje, T - temperatura u Kelvinima i C - Curieva konstanta specifična za pojedini materijal.⁵

Ferromagnetični materijal ima nesparene elektrone atoma poredane paralelno u manje grupe koje se zovu magnetske domene. U domenama je magnetsko polje intenzivno, ali u cjelokupnom uzorku materijal je obično nemagnetičan jer se mnoge domene nasumično poredaju. Vanjsko magnetsko polje može uzrokovati da se domene poredaju paralelno što materijal čini trajno magnetnim. Ako se ferromagnetičan materijal izloži temperaturi iznad određene vrijednosti (Curieva temperatura), gubi svoju trajnu magnetičnost i postaje paramagnetičan.⁶

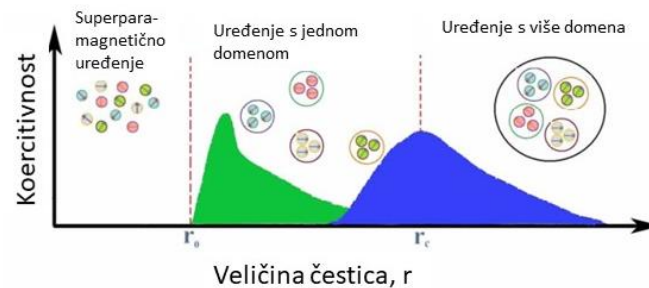
Curieva točka za željezo se javlja pri 770 °C. Ispod ove temperature, željezo je ferromagnetično (jako privučeno magnetu), a iznad mijenja svoju kristalnu strukturu i postaje paramagnetično (slabije privučeno magnetu).⁶

U ferrimagnetičnim materijalima postoje dvije vrste zakretanja elektrona u suprotnim smjerovima koji se ne poništavaju. U domenama je prisutno magnetsko polje, ali krutina (materijal) kao cjelina ostaje nemagnetična jer su domene nasumično raspoređene kao u ferromagnetičnim materijalima. Vanjsko magnetsko polje može uzrokovati da se domene poredaju paralelno što materijal čini trajno magnetnim. Svojstva ferrimagnetičnih materijala su slična svojstvima ferromagnetičnih materijala.⁶

Paramagnetizam je posljedica prisutnosti jednog ili više nesparenih elektrona u atomu ili molekuli materijala. Bilo koji materijal koji posjeduje atome s nepotpuno popunjenom atomskom orbitalom je paramagnetičan. Zakretanje nesparenog elektrona uzrokuje magnetski dipolni moment. U osnovi, svaki nespareni elektron se ponaša kao mali magnet unutar materijala. Kada se primjeni vanjsko magnetsko polje, smjer zakretanja elektrona se uskladi s magnetskim poljem. Budući da se svi nespareni elektroni usklade na isti način, materijal je privučen u magnetsko polje. Kada se vanjsko polje isključi, zakretanje se vrati u nasumičnu poredanost.⁵

Smanjenje veličine magnetskih materijala (materijala s više domena) do formiranja čestica s jednom domenom potiče pojavu superparamagnetizma (Slika 1). Svaka čestica se ponaša kao paramagnetni atom, ali s velikim magnetskim momentom budući da je i dalje prisutan uređen magnetski raspored u svakoj nanočestici. Superparamagnetni materijali su sami po sebi nemagnetni, ali se mogu magnetizirati u prisutnosti vanjskog magnetnog polja.²

Ovi materijali se pokoravaju Curievom zakonu i imaju vrlo visoku Curievu konstantu.⁵



Slika 1. Shematski prikaz ovisnosti koercitivnosti o veličini čestica.²

U antiferromagnetičnom materijalu, nespareni elektroni su zakrenuti u suprotnim smjerovima. Ovo je obrnuto od ferromagnetizma. Antiferromagnetični materijali pokazuju antiferromagnetizam pri nižim temperaturama i postaju neuređeni iznad određene temperature. Prijelazna temperatura se naziva Neel-ova temperatura i iznad nje je materijal uglavnom paramagnetičan.⁶

1.2. Surfaktanti

Surfaktanti su molekule koje imaju dvije različite funkcionalne skupine s različitim afinitetima. Na jednom dijelu lanca surfaktanta nalazi se hidrofobna skupina koja ne pokazuje afinitet prema vodi, a na drugom kraju se nalazi hidrofilna skupina koja pokazuje afinitet prema vodi. Ovakva struktura molekule s dvije suprotne funkcije naziva se amfifilna struktura.⁷

Naziv surfaktanti potječe od izraza „površinski aktivne tvari“. Na granici voda-zrak, surfaktanti se poredaju tako da je hidrofobni kraj u zraku, a hidrofilni u vodi te tako snižavaju površinsku ili međufaznu napetost.⁸

Dijele se na neionske (hidrofilna glava nema naboj), ionske (kationske – hidrofilna glava je pozitivno nabijena i anionske – hidrofilna glava je negativno nabijena) i dvojnionske (sadrži i katione i anione).⁷

Adsorpcija velikih molekula na površinu nanočestica koje sadrže surfaktante za sprečavanje aglomeracije naziva se površinskom stabilizacijom. Zbog porasta koncentracije adsorbiranih molekula, dolazi do porasta osmotske odbojne sile koja poboljšava stabilnost nanočestica.⁹

1.3. Metalne čestice

Dvije glavne prednosti korištenja metalnih čestica u ferrofluidima, poput željeza i kobalta, su visoko magnetsko zasićenje u usporedbi s ferritima i njihova laka proizvodnja. S druge strane, njihov glavni nedostatak je osjetljivost na oksidaciju i naknadni gubitak magnetskih svojstava.¹⁰

1.4. Zaštita nanočestica

Magnetne nanočestice su veoma osjetljive na oksidaciju i aglomeraciju zbog velike specifične površine i kemijske reaktivnosti. U okolišnim uvjetima dolazi do brze oksidacije nanočestica na čijim se površinama onda stvara tanki sloj oksida koji uvelike mijenja njihova svojstva. Prirodna aglomeracija nanočestica u veće klastere je drugi problem koji otežava njihovu obradu. Kako bi se očuvala njihova magnetna svojstva te spriječila oksidacija i aglomeracija, primjenjuje se postupak inkapsulacije nanočestica. Inkapsulacija se provodi korištenjem surfaktanata, organskih polimera, ugljika, silicijevog dioksida (silike), dragocjenih metala i metalnih oksida.

Stabilnost magnetne koloidne suspenzije rezultat je ravnoteže privlačnih i odbojnih sila. Sprječavanje aglomeracije magnetnih čestica može se ostvariti primjenom jedne ili obiju odbojnih sila – elektrostatske i prostorne.²

1.4.1. Organski premazi

Nanočestice se mogu prevlačiti tijekom njihove sinteze čime se ograničava njihov rast. Prevlačenje nakon njihove sinteze se sastoji od cijepljenja magnetnih čestica surfaktantima ili polimerima.

Surfaktanti ili polimeri mogu se kemijski ili fizikalno adsorbirati na magnetne nanočestice kako bi se formirao jedan ili dupli sloj koji stvara odbojne sile (uglavnom prostorne odbojne sile) čime se postiže ravnoteža s magnetnim i Van der Waalsovima privlačnim silama koje djeluju na nanočestice. Ovim načinom su magnetne nanočestice stabilizirane u suspenziji.²

1.4.2. Organski surfaktanti

Gusta prekrivenost organskim surfaktantom je ključna u sprečavanju oksidacije nanočestica. Među organskim surfaktantima, oleinska kiselina je odlično sredstvo koje se može snažno vezati na površinu metala preko karboksilne grupe (C=O).²

1.4.3. Polimeri

Polimeri mogu povećati odbojne sile više od surfaktanata. Razvijena su dva načina za prevlačenje magnetnih nanočestica polimerima. Prvi način se temelji na nepovratnoj povezanosti lanaca makromolekula na površinu čestica pomoću kemisorpcije. U drugom načinu, polimerizacija je inicirana direktno s površine čestica kako bi se osigurao veći broj krajnje vezanih lanaca polimera.

Za prevlačenje se koriste prirodni i sintetski polimeri. Najčešći prirodni polimeri su dekstran, hitozan, škrob i želatina. Najčešći sintetski polimeri su poli(etilen) glikol, poli(vinil) alkohol, poli(laktična) kiselina i poli(akrilna) kiselina.

Tanki premaz polimera nije dovoljan za zaštitu veoma reaktivnih magnetnih nanočestica. Metalne magnetne nanočestice koje su stabilizirane jednim ili duplim slojem surfaktanta ili polimera nisu stabilne na zraku te se lako mogu isprati kiselom otopinom što dovodi do gubitka magnetizacije. Drugi nedostatak polimernih prevlaka je njihova relativno niska stabilnost pri visokim temperaturama.²

1.4.4. Metalni oksidi

Jednostavan način zaštite nanočestica temelji se na izazivanju kontrolirane oksidacije čiste metalne jezgre.

Drugi način zaštite metalnim oksidima je korištenje metalnih oksida različite prirode u odnosu na magnetnu jezgru. Za prevlačenje magnetnih nanočestica željezova oksida mogu se koristiti titanijev oksid, cirkonijev oksid ili aluminijski oksid.²

1.4.5. Dragocjeni metali

Često se materijal prevlači tankim slojem zlata radi svojih specifičnih površinskih svojstava za naknadnu obradu kemijskim i biomedicinskim sredstvima.

Sun i drugi² su pokazali da zlatne prevlake čuvaju magnetna svojstva željezove jezgre uz poboljšanje njihove stabilnosti. Kombinacija magnetizma, selektivnosti i stabilnosti koju

pokazuje zlatni premaz pruža velike mogućnosti u primjenama poput magnetne separacije, ciljane dostave lijekova u organizmu i kontroliranog oslobađanja.²

1.4.6. Silicijev dioksid

Magnetne mikrosfere koje se sastoje od magnetne jezgre i sloja silicijeva dioksida privukle su veliku pažnju zbog njihovog jedinstvenog magnetnog odgovora, niske citotoksičnosti, lake kemijski izmjenljive površine i lake kontrole međučestične interakcije uz promjenu debljine sloja.

Teško je ili nemoguće ostvariti potpuno gust i neporozan premazni sloj silicijevog dioksida što otežava održavanje stabilnosti nanočestica u grubim uvjetima, a pogotovo u uobičajenom okolišu.²

1.4.7. Ugljik

Ugljik je jedan od najboljih sredstava za inkapsulaciju metalnih nanočestica jer je kemijski i toplinski stabilniji, jeftin, lagan i biokompatibilan. Također, ljuska od ugljika se može stanjiti ili ukloniti pomoću vodika ili kisika.²

**2. TEHNIKE PRIPRAVE MAGNETNE KOLOIDNE
SUSPENZIJE ŽELJEZOVA OKSIDA -
FERROFLUIDA**

2.1. Mokro mljevenje

Metoda mokrog mljevenja je prva, originalna metoda proizvodnje ferrofluida na bazi ferita. Metoda se sastoji od mokrog mljevenja ferita u okruglom mlinu uz prisustvo odgovarajućeg surfaktanta dok se ne postigne koloidno stanje ferita. Centrifugiranje se zatim koristi za uklanjanje većih čestica koje bi mogle uzrokovati aglomeraciju i sedimentaciju. Najveća mana je vrijeme trajanja ovog procesa; potrebno je oko 1000 sati da se proizvede ferrofluid što je dovelo do korištenja brzih i jednostavnijih metoda poput koprecipitacije metalnih soli u vodenim otopinama uz korištenje lužina.¹⁰

2.2. Koprecipitacija

Koprecipitacija je jednostavan i pogodan način sinteze magnetnih nanočestica (metalnih oksida i ferita) iz vodenih otopina soli.²

Kemijska reakcija nastajanja nanočestica željezova oksida (Fe_3O_4 ili $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) može se prikazati prema jednadžbi (2):



pri čemu M može biti Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} ili Ni^{2+} .

Nanočestice magnetita nisu potpuno stabilne u ovim uvjetima i lako se mogu oksidirati do magemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ili se mogu otopiti u kiselom mediju.²

Veličina, oblik i sastav dobivenih magnetnih nanočestica uvelike ovisi o tipu soli koji se koristi (npr. kloridi, sulfati, nitrati), omjeru $\text{Fe}^{3+}/\text{M}^{2+}$, temperaturi, pH vrijednosti, korištenoj lužini, miješanju i propuhivanju dušika.

Kada se povisi omjer Fe^{2+} i Fe^{3+} , dolazi do nastajanja velikih čestica hidroksida što prethodi nastajanju Fe_3O_4 što dovodi do povećanja promjera Fe_3O_4 čestica s približno 9 nm na približno 37 nm.

Ako se proces vrši pri temperaturi ispod 60 °C, nastaju amorfnih željezovih oksidihidroksida ($\text{FeO}(\text{OH})$) koji se lako mogu konvertirati u Fe_2O_3 . Vođenje procesa pri temperaturi iznad 80 °C pogoduje nastajanju Fe_3O_4 .

Odgovarajući pH za brzo formiranje Fe_3O_4 osigurava se dodatkom viška lužine.

Ako se proces vrši pri temperaturi ispod 60 °C ili ako nije dodana dovoljna količina lužine, nastaje smečkasti Fe_2O_3 . Korištenje amonijeva hidroksida (NH_4OH) umjesto natrijeve lužine (NaOH) dovodi do nastajanja Fe_3O_4 nanočestica bolje kristalnosti i manje veličine.

Propuhivanje dušikom kroz reakcijsku smjesu štiti nanočestice Fe_3O_4 od oksidacije i smanjuje veličinu čestica.

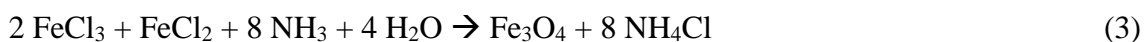
Brzo dodavanje lužine u reakcijsku smjesu, uz snažno miješanje, dovodi do povećanja brzine nukleacije i rasta kristala što ukazuje na lošu kontrolu nastajanja čestica.

Prednosti procesa koprecipitacije su niska temperatura, brzina procesa, korištenje ekološki prihvatljivog otapala (voda) te visok i prilagodljiv prinos.

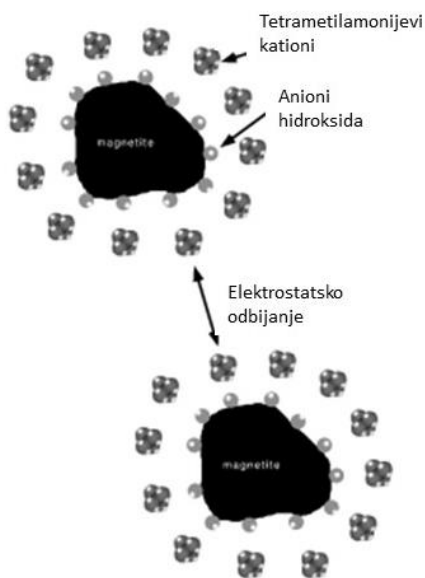
Nedostaci procesa su loša kontrola veličine i oblika nanočestica.²

2.2.1. Sinteza ferrofluida

Jednostavna i ekonomična metoda priprave ferrofluida za manje od 2 sata uključuje reakciju željezovih (II) i željezovih (III) iona u vodenoj otopini amonijaka pri čemu se formira magnetit prema jednadžbi (3):



Magnetit se zatim miješa s vodenom otopinom tetrametilamonijevog hidroksida, $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$. Surfaktant okružuje čestice magnetita s anionima hidroksida i kationima tetrametilamonijaka i uzrokuje elektrostatsko odbijanje čestica u vodenom mediju (Slika 2).



Slika 2. Idealizirana ilustracija vodenog ferrofluida stabiliziranog tetrametilamonijevim hidroksidom kao surfaktantom. Surfaktant okružuje čestice magnetita anionima hidroksida koji privlače tetrametilamonijeve katione formirajući difuznu ljusku oko svake čestice uzrokujući odbijanje čestica i stabilnost koloida.¹

Nakon što se pomiješaju otopine FeCl_2 i FeCl_3 , smjesa se snažno miješa uz lagano dodavanje vodene otopine amonijaka pri čemu se odmah stvara crni talog magnetita. Miješanje se prekine i pusti da se talog smiri, a zatim se dekantira i ukloni veći dio tekućine. Ostatak otopine se promiješa i zatim centrifugira jednu minutu. Crni ostatak na dnu epruvete je magnetit. Magnetitu se zatim doda otopina tetrametilamonijevog hidroksida i dobro promiješa. Smjesa se iz epruvete premjesti u vakuumsku tikvicu za filtriranje uz korištenje magnetne miješalice. Filtriranje se vrši 30 minuta dok se ne ukloni višak amonijaka iz otopine te se otopina zatim izlije u lađicu. Ispod lađice se lagano postavi jaki magnet koji privlači magnetit. Ukloni se višak vode te se ispod lađice postavi još jači magnet i promatra hoće li ferrofluid formirati bodlje u prisutnosti magnetskog polja. Ako se ne formiraju, doda se jedna kapljica destilirane vode i dobro promiješa. Ne bi trebalo dodati više od nekoliko kapljica vode da se formiraju bodlje.

Visoko kvalitetni ferrofluid formira bodlje na svojoj površini kada dođe u kontakt s magnetskim poljem (Slika 3). Bodlje se formiraju zbog površinske nestabilnosti suspendiranih čestica koje uzrokuju male valove koji su stalno prisutni na površini tekućine. Kada se primijeni magnetsko polje, amplitude valova rastu dok se ne počnu formirati vrhovi. Ako je magnetska sila dovoljna jaka da nadvlada sile površinske napetosti i gravitacije, formiraju se bodlje koje rastu kako jača i magnetsko polje.¹



Slika 3. Bočni prikaz stvaranja bodlji ferrofluida u prisutnosti snažnog magneta postavljenog ispod lađice.¹

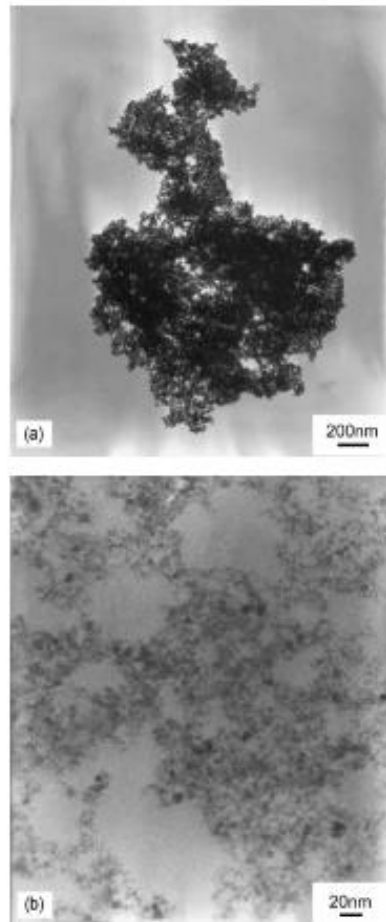
2.2.2. Koprecipitacija uz prisustvo PAA oligomera

Tradicionalna metoda sinteze Fe_3O_4 nanočestica procesom koprecipitacije Fe(II) i Fe(III) soli u lužnatom mediju ima manu zbog lake aglomeracije nastalih nanočestica. Za sprečavanje aglomeracije koristi se PAA oligomer (poli(akrilna) kiselina, $(\text{CH}_2=\text{CHCOOH})_n$).¹¹

Stabilni Fe_3O_4 ferrofluid je dobiven metodom koprecipitacije Fe(II) i Fe(III) soli uz prisustvo PAA oligomera. PAA oligomer, $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ otopi se u vodi uz snažno miješanje. U smjesu se doda amonijeva lužina pri čemu narančasta boja smjese prelazi u crnu. Dobiveni ferrofluid se razrijedi u deioniziranoj vodi i promatra transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM) za utvrđivanje morfologije nanočestice.¹²

Slika 4 prikazuje TEM fotografije ferrofluida dobivenog metodom koprecipitacije uz korištenje PAA oligomera i bez korištenja PAA oligomera.

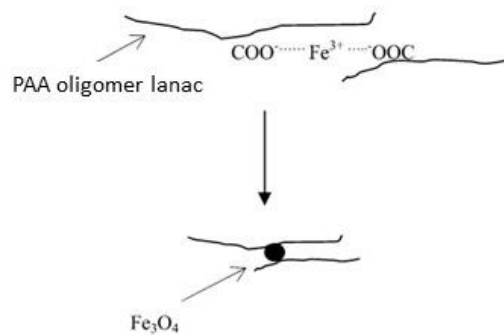
XRD analiza pokazuje jedan dodatan pik koji nije prisutan ako se sinteza radi bez PAA oligomera, a koji odgovara piku Fe_2O_3 kristala. Te su čestice nastale pri početnim uvjetima procesa, pri pH 2,4, iako je krajnja pH vrijednost bila 8,8 (nakon dodatka amonijeve lužine).¹¹



Slika 4. TEM fotografije a) Fe_3O_4 nanočestice pripremljenih metodom koprecipitacije bez prisutnosti PAA oligomera i b) ferrofluid pripremljen metodom koprecipitacije uz prisustvo PAA oligomera.¹¹

PAA oligomeri su potaknuli rast magnetnog željezovog oksida kako bi se proizvele manje Fe_3O_4 nanočestice. Oligomeri su također osigurali elektrostatsko i prostorno odbijanje čestica kako bi se spriječila aglomeracija i kako bi se stabilnost suspenzije mogla kontrolirati mijenjanjem pH vrijednosti. Iako su neke čestice Fe_2O_3 bile prisutne u ferrofluidu, one nisu utjecale na superparamagnetično ponašanje nanočestica.¹¹

Mehanizam sinteze ferrofluida prikazan je na slici 5.



Slika 5. Mehanizam sinteze ferrofluida: nukleacija nanočestica.¹¹

2.2.3. Priprava ferrofluida s citričnom kiselinom

Primjena ferrofluida u biomedicini zahtjeva korištenje biološki kompatibilnih otopala, poput vode, pri optimalnoj pH vrijednosti. Ferrofluidi koji sadrže superparamagnetične Fe_3O_4 nanočestice pripremljeni su kemijskom precipitacijom pri čemu je aglomeracija čestica spriječena korištenjem citrične kiseline.¹²

Prevlačenje čestica metalnih oksida ferrofluida štiti ih od oksidacije (koja snižava magnetska svojstva) u tekućem nosaču; prevlačenje s molekulama kiselina ili hidroksida (velikih molekulskih masa) favorizira djelovanje odbojnih sila i vodi do elektrostatske ili prostorne stabilizacije.¹²

Ovaj proces koristi prevlačenje citričnom kiselinom kao stabilizatorom u vodenoj disperziji.¹²

Čestice Fe_3O_4 pripremljaju se kemijskom precipitacijom FeCl_2 i FeCl_3 (u omjeru 1:2) uz dodatak 25 %-tne amonijakalne otopine prema jednadžbi (3). Smjesa se cijelo vrijeme miješa uz lagani dodatak amonijakalne otopine, 30 minuta uz zagrijavanje. Magnetit se dekantira u promjenjivom magnetskom polju i ispire destiliranom vodom. Nakon toga, doda se citrična kiselina ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) s vodom i temperatura se povisi na $90\text{ }^\circ\text{C}$. Smjesa se dalje miješa još 60 minuta. Pripremljena su 2 uzorka; jedan koji se miješao magnetski i nemagnetski (jednako vrijeme) i drugi koji je pripremljen nemagnetskim miješanjem.

Rezultati su pokazali da je najveća viskoznost postignuta za uzorak pripremljen nemagnetskim miješanjem što sugerira da je takvo miješanje poželjno.

Dobiven je ferrofluid koji bi uz odgovarajuća poboljšanja mogao imati uporabnu vrijednost.¹²

2.3. Mikroemulzija

Mikroemulzija vode u ulju koristi se za sintezu magnetnih nanočestica jednakih veličina. Sustav se sastoji od tri komponente – vode, ulja i amfifilne molekule (surfaktanta). Surfaktanti snižavaju napetosti na granici vode i ulja i formiraju transparentnu otopinu. Nanokapljice vode koje sadrže reagense podliježu brzom srastanju i omogućavaju proces precipitacije i aglomeracije za sintezu magnetnih nanočestica. Vodeni bazen sfernog je oblika i molekule surfaktanta okružuju zid bazena. Zidovi djeluju kao kavezi za rastuće čestice i tako snižavaju prosječnu veličinu čestica tijekom njihovog sudaranja i aglomeracije stoga se veličina nanočestica može kontrolirati i podešavati mijenjanjem veličine vodenog bazena.

Miješanjem dviju identičnih mikroemulzija vode u ulju koje sadrže željene reaktante, kapljice će se neprekidno sudarati, spajati i slamati te će se konačno formirati talog micela.

Mikroemulzije se mogu koristiti za sintezu nanočestica jednakih veličina i različite morfologije, ali zahtijevaju velike količine otapala i imaju malo iskorištenje.²

2.4. Solvotermalna (hidrotermalna) sinteza

Koristi se za pripravu magnetnih nanočestica i vrlo finih prahova. Reakcije se odvijaju u vodenom mediju u reaktorima ili autoklavima uz tlakove više od 137 bara i temperature više od 200 °C. Hidrotermalni proces jedan je od uspješnih načina za rast kristala različitih materijala. Koristi se i za rast pojedinačnih kristalnih čestica pri čemu dobivena zrna mogu imati bolju kristalnost nego ona dobivena drugim metodama.

Wang i drugi² koristili su hidrotermalnu metodu za sintezu nanočestica Fe₃O₄. Ustanovili su da se nanočestice veličine 40 nm mogu dobiti pri 140 °C tijekom 6 sati.²

2.5. Sonokemijska reakcija

Sonokemijska metoda često se koristi za proizvodnju novih materijala neuobičajenih svojstava. Fizikalna svojstva ultrazvuka proizlaze iz akustične kavitacije koja nastaje formiranjem, rastom i urušavanjem mjehurića u tekućini. Urušavanje mjehurića proizvodi lokaliziranu pristupnu točku putem adijabatske kompresije ili udarnih valova nastalih u plinovitoj fazi urušavajućeg mjehurića. Uvjeti u pristupnim

točkama eksperimentalno su utvrđeni; prisutne su prolazne temperature od 5000 K, tlakovi od 1800 bara i brzine hlađenja iznad 10^{10} K/s.

Kim i drugi² sintetizirali su nanočestice Fe_3O_4 ovom metodom i ustanovili da imaju veću kristalnost i magnetsko zasićenje nego nanočestice dobivene metodom koprecipitacije.²

2.6. Mikrovalna metoda

Ima mnoge prednosti poput brzog volumetrijskog zagrijavanja, veće brzine reakcije, smanjenog vremena reakcije i povećanog iskorištenja u usporedbi s drugim konvencionalnim metodama zagrijavanja.²

Wang i drugi² izvijestili su o korištenju metode mikrovalnog zagrijavanja u proizvodnji magnetita i hematita korištenjem FeCl_3 , polietilen glikola i hidrazin hidrata ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Ustanovili su da količina $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ima utjecaj na konačni dobiveni Fe_3O_4 . Veće količine $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ uzrokovale su nastajanje magnetita dok su manje količine $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ uzrokovale nastajanje i magnetita i hematita u konačnom proizvodu.²

Glavna prednost ove metode je održavanje vrlo brze reakcije kristalizacije koja se može pripisati lokalnom prezagrijavanju otopine pod utjecajem mikrovalnog zagrijavanja.²

2.7. Laserska piroliza

Laser zagrijava plinovitu smjesu željezovih prekursora i protočnu smjesu plinova te proizvodi male, uske i neagregacijske nanočestice. Kada se eksperimentalni uvjeti pirolize prilagode, mogu se dobiti nanočestice magnetita veličine 2-7 nm.²

3. KARAKTERIZACIJA FERROFLUIDA

Magnetska svojstva i različite aplikacije magnetskih nanočestica uvelike ovise o veličini, morfologiji, strukturi i površinskim funkcionalnim skupinama pripremljenih nanočestica te je bitno odrediti ova svojstva.²

U nastavku su opisane najučestalije tehnike karakterizacije nanočestica.

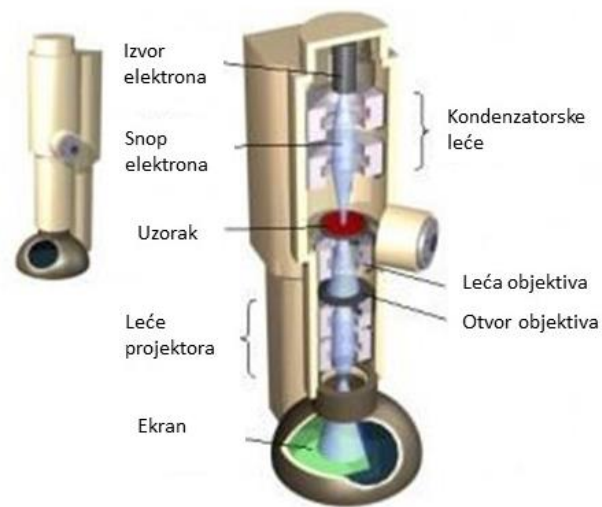
3.1. Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM)

Transmisijska elektronska mikroskopija je vrlo važna tehnika u istraživanju materijala.

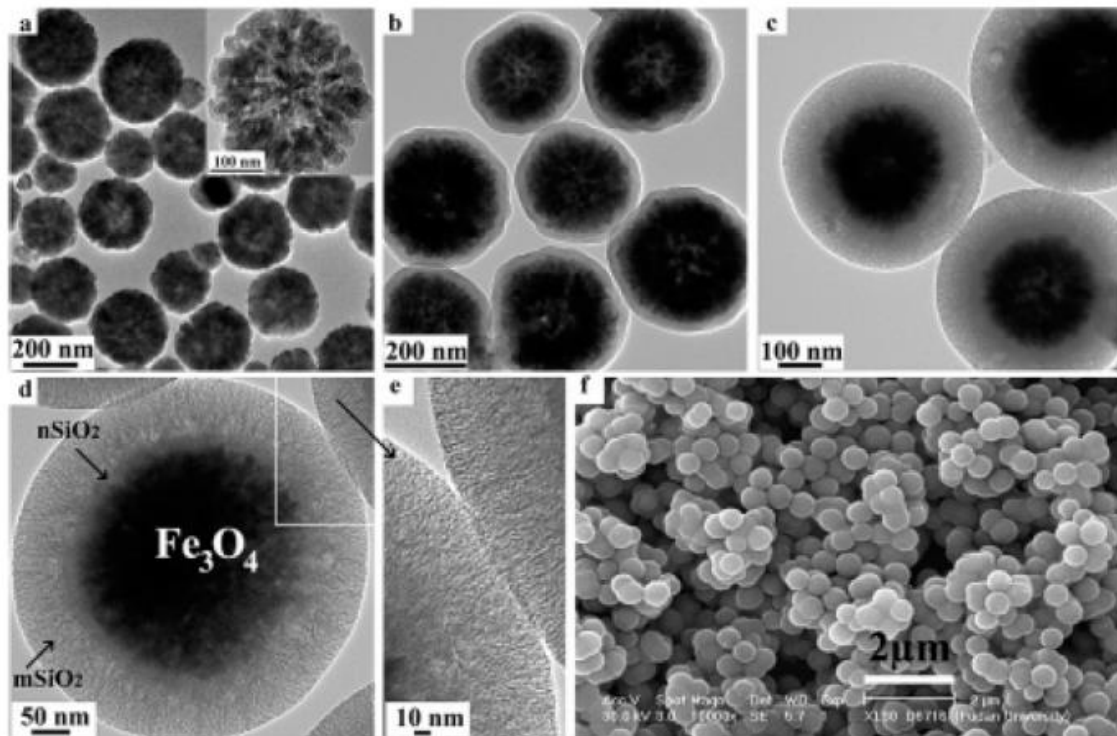
Visokoenergetski snop elektrona probija se kroz vrlo tanki uzorak te se interakcije elektrona i atoma mogu koristiti za promatranje značajki u strukturi poput dislokacija i granica zrna. Snop elektrona iz pištolja elektrona je usmjeren u mali i tanak snop pomoću leća kondenzatora. Snop elektrona zatim udara u uzorak, a dio elektrona se prenosi ovisno o debljini uzorka. Ovaj preneseni dio je usmjeren objektivom na fosforni zaslon ili kameru koja je povezana na uređaj. Slika dolazi na fosforni zaslon i uključuje se svjetlo koje omogućuje korisniku da vidi sliku. Tamnija područja slike predstavljaju mjesta uzorka na koje se prenijelo manje elektrona, a svjetlija na koje se prenijelo više elektrona.¹³

Ovim mikroskopom se dobivaju slike znatno veće rezolucije nego korištenjem svjetlosnih mikroskopa zato što transmisijski elektronski mikroskop koristi elektrone za osvjetljavanje uzorka umjesto svjetla.¹⁴

Slika 6 prikazuje JEOL 1010 transmisijski elektronski mikroskop, a slika 7 Fe_3O_4 nanočestice promatrane transmisijskim elektronskim mikroskopom.



Slika 6. JEOL 1010 transmisijski elektronski mikroskop.¹⁴



Slika 7. TEM slike (a) Fe_3O_4 čestica, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{nSiO}_2$, (c-e) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{nSiO}_2/\text{mSiO}_2$ mikrosfera i (f) SEM slika $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{nSiO}_2/\text{mSiO}_2$ mikrosfera.²

3.2. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražna elektronska mikroskopija detektira dvije vrste signala – odbijene elektrone (BSE) i sekundarne elektrone (SE). Odbijeni elektroni potječu iz dubljih dijelova uzorka te se reflektiraju nakon elastične interakcije snopa elektrona i uzorka. Sekundarni elektroni potječu s površinskih dijelova uzorka i rezultat su neelastične interakcije snopa elektrona i uzorka. Slike dobivene odbijenim elektronima pokazuju veliku osjetljivost na razlike u atomskim brojevima; što je veći atomski broj, materijal je svjetliji na slici dok slike dobivene sekundarnim elektronima pokazuju detaljne informacije o površini uzorka.¹⁵

Na slici 8 prikazan je Hitachi S4700 pretražni elektronski mikroskop.



Slika 8. Hitachi S4700 FE-SEM.¹⁶

Ova tehnika nije dobra za karakterizaciju jezgre nanočestica jer daje uvid u ukupnu veličinu čestica. Rezolucija SEM-a je manja od TEM-a i nije toliko učinkovita za nanočestice manje od 20 nm.²

3.3. Difrakcija X-zraka

Kemijske komponente mogu postojati u različitim fazama koje imaju različite kristalne strukture i mogu se razlikovati u tehnički važnim svojstvima. Tipični primjer je željezo. Željezovi oksidi postoje u dvije magnetske faze, magnetit (Fe_3O_4) i magemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Strukturalna analiza može se provesti pomoću difrakcije X-zraka (XRD). XRD

analiza magnetita i magemita komplicirana je zbog toga što oba oksida pokazuju slične difraktograme.¹⁷

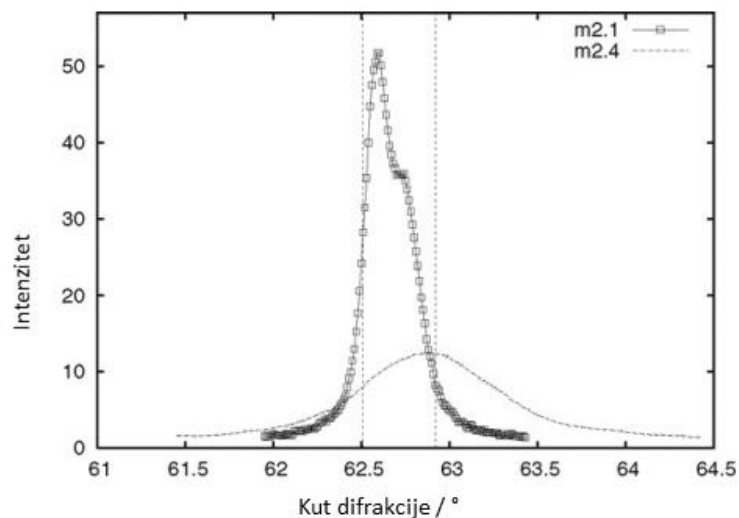
Slika 9 pokazuje usporedbu dva oblika magnetnih nanočestica koje se razlikuju u faznom sastavu i srednjoj veličini čestica. Usporedba eksperimentalnih difrakcijskih pikova pokazuje da je uzorak m2.4 magemit, a uzorak m2.1 smjesa magnetita i magemita što se povezuje s različitim načinima pripreme i magnetskim svojstvima.

Analiza velikog broja magnetnih nanočestica željezova oksida pokazuje da se uzorci uobičajeno sastoje od krutih otopina magnetita i magemita.¹⁷

Analizom linijskog profila može se odrediti širina difrakcijske linije, B , koja je mjera srednje veličine čestica, d . Obje veličine povezane su Scherrerovom jednažbom (4):

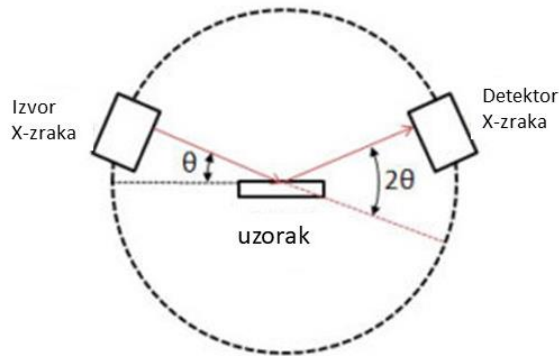
$$d = \frac{K\lambda}{(B-b)\cos\theta} \quad (4)$$

pri čemu je λ - valna duljina, B - širina pika, b - instrumentalno širenje, θ - Braggov kut i K - faktor oblika (K je približno 0,9). Za prikazane uzorke dobila se vrijednost $d = 100$ nm za m2.1 i $d = 12$ nm za m2.4.¹⁷



Slika 9. Difraktogram X-zraka magnetnih nanočestica željezova oksida za 2 različita uzorka, m2.1 i m2.4.¹⁷

Slika 10 prikazuje shematski prikaz dijelova difraktometra, a slika 11 Empyrean difraktometar X-zraka.



Slika 10. Shematski prikaz dijelova difraktometra.¹⁸



Slika 11. Empyrean difraktometar X-zraka.¹⁹

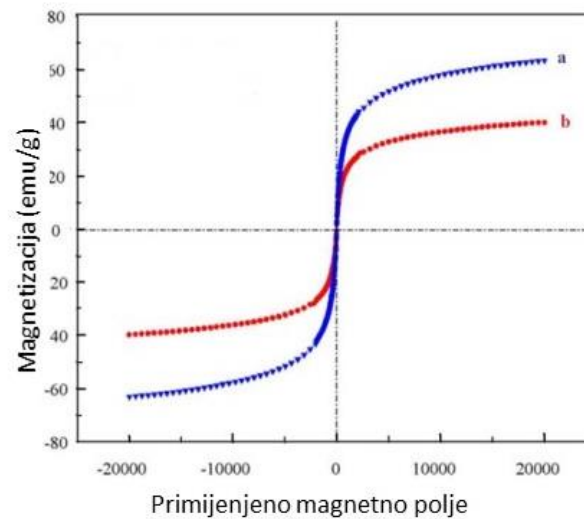
3.4. Magnetometrija vibrirajućeg uzorka

Koristi se za mjerenje magnetnog ponašanja magnetnih nanočestica kao funkcije primijenjenog vanjskog magnetskog polja. Na osnovu dobivene krivulje, pri niskim i sobnim temperaturama, može se odrediti magnetno ponašanje magnetnih nanočestica.²

Na slici 12 je prikazan magnetometar vibrirajućeg uzorka, a na slici 13 krivulje Fe_3O_4 i $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ dobivene magnetometrijom vibrirajućeg uzorka.



Slika 12. Magnetometar vibrirajućeg uzorka.²⁰



Slika 13. Krivulje Fe_3O_4 nanočestica (a) i $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanočestica (b) dobivene magnetometrijom vibrirajućeg uzorka.²

3.5. Fotoelektronska spektroskopija X-zraka

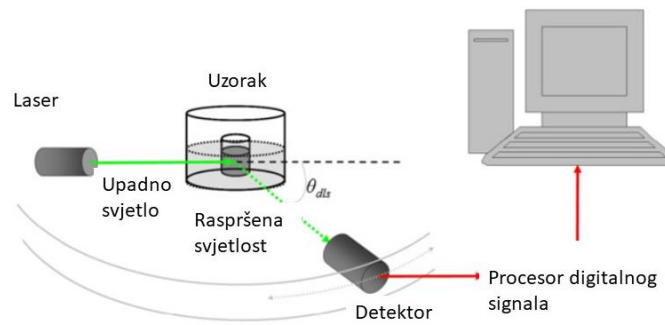
Koristi se za kemijsku analizu površine materijala. Može mjeriti elementarni sastav, empirijsku formulu, kemijsko stanje i elektronsko stanje elemenata unutar materijala. Kruta površina se ozračuje snopom X-zraka uz istovremeno mjerenje kinetičke energije elektrona emitiranih iz gornjih 1-10 nm materijala koji se analizira. Fotoelektronski spektar bilježi se brojanjem emitiranih elektrona u rasponu elektronskih kinetičkih energija. Vrhovi u spektru se javljaju zbog atoma koji emitiraju elektrone karakterističnih energija. Energije i intenziteti vrhova omogućuju identifikaciju i kvantifikaciju površinskih elemenata.²¹

3.6. Dinamičko rasipanje svjetla

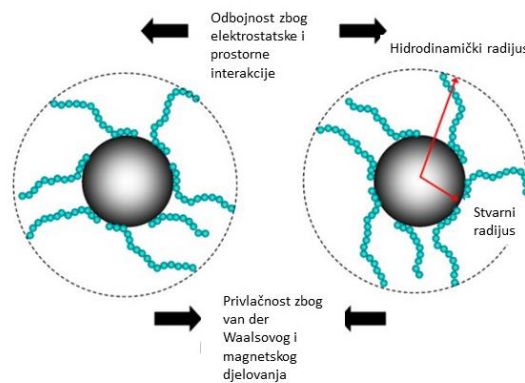
Metoda dinamičkog rasipanja svjetla mjeri svjetlo raspršeno iz lasera koje prolazi kroz koloidnu otopinu. Analizom intenziteta raspršenog svjetla kao funkcije vremena može se dobiti informacija o veličini čestica u otopini. Analiza se temelji na difuzijskom gibanju čestica u otopini (Brownovo gibanje) pri čemu se veće čestice gibaju sporije i raspršuju više svjetla nego manje čestice. Hidrodinamički promjer (promjer teorijske neporozne sfere koja se giba jednakom brzinom kao i promatrane čestice) može se izračunati iz vremenske ovisnosti intenziteta rasipanja. Ovaj promjer pruža informacije o agregacijskom stanju koloidne otopine. Stabilne neaglomerirane koloidne otopine sadrže čestice hidrodinamičkog promjera koji je sličan ili malo veći od njihovih dimenzija dobivenih transmisivskim elektronskim mikroskopom dok aglomerirane otopine sadrže čestice koje imaju hidrodinamički promjer znatno veći od onog dobivenog transmisivskim elektronskim mikroskopom.¹⁴

Shematski prikaz aparature za dinamičko raspršivanje svjetla je prikazan na slici 14.

Slika 15 prikazuje interakciju dviju magnetnih nanočestica prekrivenih makromolekulama.



Slika 14. Shematski prikaz aparature za dinamičko raspršivanje svjetla.²²

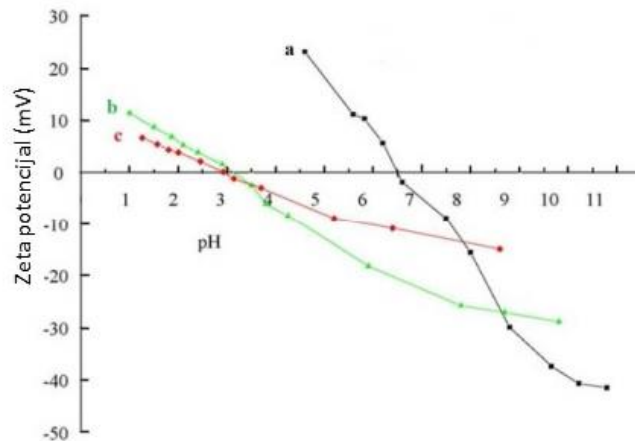


Slika 15. Slikovni prikaz interakcija dviju magnetnih nanočestica prekrivenih makromolekulama.²³

3.7. Zeta potencijal

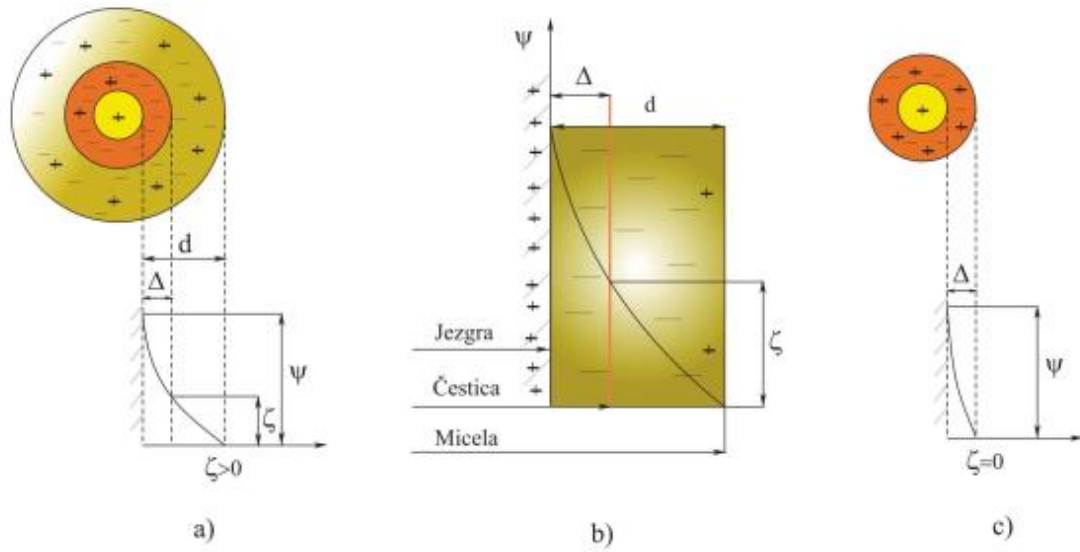
Zeta potencijal (elektrokinetički potencijal) je mjera „učinkovitog“ električnog naboja na površini nanočestica i kvantificira stabilnost naboja koloidnih nanočestica. Kada nanočestica ima ukupni površinski naboj, naboj je „prikazan“ povećanom koncentracijom iona suprotnih naboja blizu površine nanočestice. Taj sloj suprotno nabijenih iona se kreće s nanočesticom i zajedno tvore električni dvosloj. Zeta potencijal je mjera razlike potencijala između glavnog dijela fluida u kojem je čestica raspršena i sloja fluida koji sadrži suprotno nabijene ione koji su povezani s površinom nanočestice. Čestice s pozitivnim Zeta potencijalom se vežu na negativno nabijene površine i obrnuto.

Vrijednost Zeta potencijala pruža informacije o stabilnosti čestica; veće vrijednosti potencijala predstavljaju povećanu elektrostatsku odbojnost i time povećanu stabilnost.¹⁴ Ovisnosti Zeta potencijala o pH vrijednosti prikazane su na slici 16.



Slika 16. Zeta potencijal Fe_3O_4 nanočestice (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanočestice (b) i SiO_2 (c).²

Zbog viška pozitivnog naboja između nanočestica Fe_3O_4 i disperzne sredine dolazi do razlike potencijala. Naelekttrizirana površina nanočestice privlači ione suprotnog naboja iz disperzne sredine te se elektroneutralnost ostvaruje izmjenjivim ionima koji okružuju pozitivnu česticu u obliku difuzijske atmosfere. Sile difuzije žele izjednačiti koncentraciju u čitavom volumenu otopine pa se u neposrednoj blizini čestice Fe_3O_4 nalazi samo dio privučenih iona suprotnog naboja dok se ostali dio raspoređuje u difuzijskom sloju (d). Ioni koji se nalaze neposredno uz površinu čine laminarni sloj (Δ) koji je čvrsto vezan uz česticu dok koloidnu micelu čini ukupni kompleks (jezgra i difuzijski sloj). Koloidna micela u mirovanju je elektroneutralna. Elektrokinetički potencijal (ζ -potencijal) dolazi do izražaja pri kretanju koloidne čestice kroz disperznu sredinu. Nastajanje elektrokinetičkog potencijala prikazano je na slici 17. Uslijed naelekttriziranja jezgre koloidne micelle, jezgra pokazuje električni potencijal, ψ , prema sredini. Na granici između adsorbiranog (Δ) i difuzijskog (d) sloja dolazi do razlike potencijala (slika b) jer se naelekttriziranje površine samo djelomično neutralizira (ravnina smicanja).²⁴

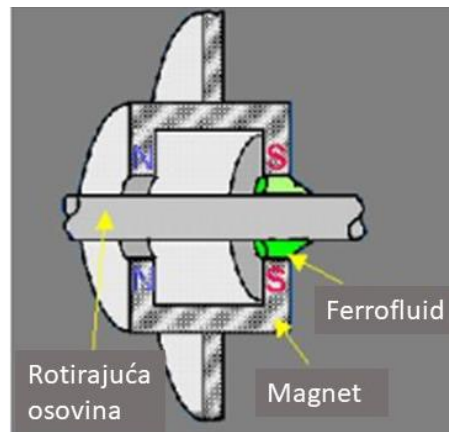


Slika 17. Nastajanje elektrokinetičkog potencijala u adsorbiranom sloju: a) micela, b) Zeta potencijal, c) izoelektrična točka.²⁴

4. PODRUČJA PRIMJENE FERROFLUIDA

Ferrofluidi su najprije proizvedeni u NASA-i 1960.-ih godina za kontrolu fluida u svemiru. Koristili su se kao brtve u satelitima, a sada se kao takvi koriste u raznim tehničkim uređajima poput centrifuga i vakuumskih komora.⁶

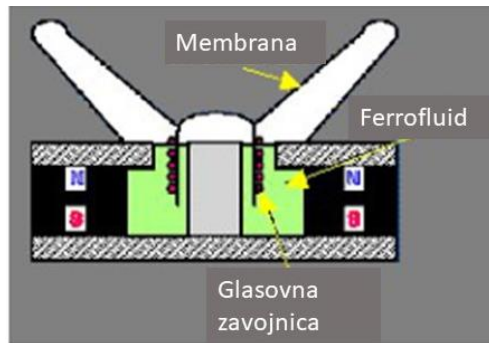
Kap ferrofluida se nanese u rupu između magneta i visokopropusne rotirajuće osovine. U toj rupi, snažno magnetsko polje će držati ferrofluid na mjestu te se na ovaj način mogu zabrtviti razlike tlakova do 1 bara bez značajnih problema. Ferrofluid se ponaša poput tekućeg O-prstena i uklanja se trenje koje uzrokuje mehanička brtva (Slika 18).⁶



Slika 18. Rotirajuća brtva osovine.⁶

Brtve od ferrofluida se koriste u računalnim diskovima velike brzine čitanja i pisanja kako bi se uklonilo štetno djelovanje čestica prašine koje mogu izazvati da se glave čitača sudare s diskovima.⁶

Najčešća uporaba ferrofluida je za poboljšanje izvedbe snažnih zvučnika prigušivanjem neželjenih vibracija i hlađenjem uređaja. U snažnim zvučnicima, električna energija se šalje kroz namotaj u sredini kružnog magneta te pobuđuje magnetsko polje koje uzrokuje vibriranje namotaja i tako proizvodi zvuk i toplinu. Ferrofluid ispunjava rupu magneta te ga snažno magnetsko polje drži na mjestu. Toplina koju uzrokuje vibriranje namotaja prenosi se na vanjski dio uređaja pomoću fluida te se smanjuje intenzitet vibracija što povećava kvalitetu zvuka (Slika 19).⁶



Slika 19. Snažan zvučnik.⁶

Ferrofluidi se mogu koristiti i kao magnetske tinte u printerima (Slika 20).¹



Slika 20. Magnetske tinte tiskaju se na novac u identifikacijske svrhe. Kada se snažni magnet prinese novčanici, novčanica se privuče na magnet.¹

4.1. Industrijska primjena

Magnetit i hematit se koriste kao katalizatori u brojim industrijskim reakcijama poput Haberovog procesa sinteze amonijaka, odsumporavanja prirodnih plinova, dehidriranja etilbenzena u stiren, oksidacije alkohola, proizvodnje butadiena.

Sva tri oblika magnetskih željezovih oksida koriste se kao sintetički pigmenti u bojama, keramici i porculanu jer omogućavaju prikaz velikog raspona boja s čistim nijansama i visokom snagom nijansiranja. Stabilni su i otporni na kiseline i lužine. Pigmenti na bazi hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) su crveni, magemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) smeđi, a magnetita crni. Ovi pigmenti se koriste i za zaštitu drvenih materijala od Sunčevog zračenja.²

4.2. Dostava lijekova u organizmu

Mogućnost aplikacije magnetskih nanočestica željezovih oksida za ciljanu dostavu lijekova u organizmu je u sve većem porastu. Magnetske nanočestice kombinirane s vanjskim magnetskim poljem omogućuju dostavu čestica na željeno područje u kojem se lijek otpušta i djeluje lokalno. Ovime se smanjuje potrebna doza lijeka i smanjuju se nuspojave djelovanja lijeka. Površine ovih čestica su prevučene organskim polimerima ili anorganskim metalima ili oksidima kako bi se učinile biokompatibilnima i prikladnim za daljnje funkcioniranje kada se na njih vežu druge bioaktivne molekule.²

Magnetne nanočestice trebaju zadovoljavati određene kriterije da bi se mogle koristiti u biomedicini, a to su ujednačena veličina i raspodjela čestica, visok i ujednačen magnetski sadržaj, netoksičnost, bez curenja željeza, bez sedimentacije, superparamagnetično ponašanje, visoka selektivnost u slučaju da se čestice koriste u slučaju hipertermije.¹⁷

4.3. Bioseparacija

Mnoga biomedicinska istraživanja zahtijevaju razdvajanje određenih bioloških tijela (npr. proteina, stanica, DNA) od njihovih prirodnih okruženja kako bi se mogla detaljno analizirati. Za razdvajanje se koriste superparamagnetični koloidi zbog njihovog uključeno-isključenog magnetskog djelovanja s ili bez prisutnosti vanjskog magnetskog polja. Biološka tijela se označuju sa superparamagnetičnim koloidima i zatim se razdvajaju djelovanjem vanjskog magnetskog polja. Nanočestice imaju prednost u ovom procesu u odnosu na standardne mikročestice zbog svoje male veličine i velike aktivne površine koja omogućuje brzo i efektivno vezanje biomolekula i reverzibilnu i kontroliranu flokulaciju.²

4.4. Hipertermija

Uvođenjem superparamagnetičnog željezovog oksida u magnetsko polje izmjenične struje dolazi do nasumičnog okretanja smjera magnetizacije između paralelnih i neparalelnih orijentacija što omogućuje prijenos magnetske energije u obliku topline do odgovarajućih čestica. Ovo svojstvo se može koristiti *in vivo* za povišenje temperature

tumorskih tkiva kako bi se uništile patološke stanice budući da su tumorske stanice osjetljivije na povišenje temperature nego zdrave stanice.²

4.5. Katalizatori

Laka regeneracija i ponovno korištenje homogenih katalizatora pomoću kovalentnog vezanja na heterogeni nosač uz zadržavanje visoke katalitičke aktivnosti je trajno nastojanje. Heterogeni katalizatori se mogu ponovno koristiti i lakše ukloniti iz reakcijske smjese, ali su značajno manje reaktivni i selektivni nego homogeni katalizatori. Za poboljšanje ovih ograničenih sposobnosti heterogenih katalizatora počeli su se istraživati katalizatori na nosačima od magnetnih nanočestica. Mali i magnetno razdvojivi katalizatori mogli bi kombinirati prednosti velike raspršenosti i reaktivnosti s lakim uklanjanjem.²

4.6. Ekstrakcija uzoraka pomoću ferrofluida

Ekstrakcija krute faze je rutinska ekstrakcijska metoda za određivanje tragova kontaminirajućih tvari u uzorcima iz okoliša. U posljednje vrijeme nanočestice su privukle veliku pažnju za korištenje u ovoj ekstrakciji budući da imaju nekoliko prednosti u odnosu na tradicionalne sorbente (adsorbense, apsorbens) kao što je velika površina i kratki difuzijski put što rezultira visokim kapacitetom ekstrakcije, brzom ekstrakcijom i velikom učinkovitosti. Međutim, nanočestice manje od 100 nm imaju neka ograničenja, pogotovo kada se koriste za adsorpciju i separaciju kontaminirajućih čestica iz velikih uzoraka prikupljenih iz okoliša. Najveća pozornost je usmjerena na nanočestice željezova (III) oksida zbog njihovih karakterističnih fizičkih i kemijskih osobina koje se lako mogu kombinirati s tehnologijom magnetskih nosača. Korištenjem te tehnologije, magnetne nanočestice s adsorbiranim uzorcima lako se mogu prikupiti pomoću magnetskog polja koji se nalazi izvan ekstrakcijske posude bez dodatnog centrifugiranja i filtracije uzoraka što značajno ubrzava i olakšava skupljanje uzoraka. Magnetne nanočestice mogu se ponovo koristiti i reciklirati.²

5. RASPRAVA

5.1. Tehnike priprave ferrofluida

Najpogodnijom tehnikom priprave magnetne koloidne otopine željezova (III) oksida, ferrofluida, pokazala se metoda koprecipitacije. Prednosti ovog procesa su visok i prilagodljiv prinos, niska temperatura i velika brzina procesa. Potrebno je održavati omjer Fe^{2+} i Fe^{3+} 1:2, u protivnom, što je veći omjer, veličina čestica Fe_3O_4 raste i do skoro 40 nm. Temperatura procesa nije visoka; održavanjem temperature iznad 80 °C sprječava se nastajanje željezovih oksida-hidroksida koji se lako mogu konvertirati u Fe_2O_3 . Odgovarajući pH se osigurava dodatkom lužine pri čemu treba paziti da se ona u reakcijsku smjesu dodaje polako kako bi se lakše kontroliralo nastajanje čestica Fe_3O_4 . Ova metoda ne zahtjeva sofisticiranu opremu, često se izvodi u laboratorijima kao pokazna vježba i jeftinija je od ostalih metoda.

Metodom mokrog mljevenja dobiva se ferrofluid koji sadrži nanočestice ujednačenih veličina, ali cijeli proces traje predugo zbog čega se smanjila uporaba ove metode.

Priprava nanočestica Fe_3O_4 metodom mikroemulzije vode u ulju omogućuje nastajanje nanočestica jednakih veličina (za razliku od metode koprecipitacije gdje je kontrola veličine i oblika nanočestica lošija). To se osigurava korištenjem vodenih bazena odgovarajućih veličina. Nedostatak ove metode je nisko iskorištenje i korištenje velike količine otapala.

Hidrotermalna metoda sinteze nanočestica Fe_3O_4 je brza, ali se dobivaju veće nanočestice, oko 40 nm, koje nemaju visoku magnetnu aktivnost.

Sonokemijskom metodom mogu se dobiti nanočestice Fe_3O_4 veće kristalnosti i magnetnog zasićenja nego metodom koprecipitacije, ali se u sonokemijskoj metodi javljaju prolazne temperature od čak 5000 K i tlakovi od 1800 bara što poskupljuje proces.

5.2. Karakterizacija ferrofluida

Karakterizacija ferrofluida transmisijskom elektronskom mikroskopijom (TEM) i pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) daje uvid u veličinu, oblik i strukturu nanočestica. Glavna razlika u ovim tehnikama je u tome što snop elektrona u TEM-u prolazi kroz tanki uzorak, a u SEM-u snop elektrona se odbija od površine debljeg uzorka. Za primjenu TEM-a uzorak mora biti dovoljno tanak kako bi snop elektrona uspješno prošao kroz njega, dok za SEM uzorak može apsorbirati elektrone, reflektirati ih ili

elektroni mogu imati kontakt s površinskim molekulama uzorka koje onda otpuštaju sekundarne elektrone. Mjerenje odbijenosti elektrona pruža informacije o površini uzorka; ako se elektroni brzo reflektiraju, površina je blizu, ako se sporije reflektiraju, površina je dalje. Nedostaci ovih procesa su vrlo skupa oprema, zahtjevna priprema uzorka za TEM i dobivanje samo crno-bijelih slika budući da se uzorak bombardira snopom elektrona, a ne svjetlosti.

SEM pruža više informacija o površini uzorka, a TEM tehnika je detaljnija i daje preciznije podatke o kvaliteti pripremljenih nanočestica.

Karakterizacija ferrofluida dinamičkim rasipanjem svjetla je jednostavna i brza metoda određivanja hidrodinamičkog promjera nanočestica. Veće, aglomerirane, čestice se kreću sporije i raspršuju više svjetla od neaglomeriranih, malih, nanočestica. Hidrodinamički promjer aglomeriranih nanočestica je veći od neaglomeriranih. Intenzitet svjetla na detektoru pruža informaciju o tome je li ispitivani ferrofluid stabilan ili ne, tj. je li došlo do aglomeracije nanočestica ili ne.

Karakterizacija mjerenjem Zeta potencijala daje uvid u stabilnost ferrofluida. Veći potencijal predstavlja jače elektrostatsko odbijanje nanočestica, a time i povećanu stabilnost ferrofluida.

Fotoelektronska spektroskopija X-zraka pomaže odrediti koji se atomi nalaze u uzorku. Iz dobivenog spektrografa se lako može odrediti broj elektrona koji se onda uspoređi s periodnim sustavom i vidi se o kojem je atomu riječ. Temelji se na fotoelektronskom efektu – fotoni dovoljne energije mogu izbaciti elektrone iz svoje orbitale, izbačeni elektroni prolaze kroz analizator energije i odlaze na detektor koji je spojen na računalo koje ispisuje spektrogram ovisnosti broja elektrona o energiji vezanja. Ova tehnika pomaže odrediti stupanj oksidacije atoma; može se utvrditi prevladava li Fe^{3+} ili Fe^{2+} . Nedostatak ove tehnike je vrlo skupa aparatura.

Difrakcija X-zraka daje uvid u raspored atoma unutar promatranog uzorka. Različiti kristali pružaju različitu difrakciju zraka i na temelju dobivenih spektara može se odrediti kristalna struktura čestica.

Glavna razlika između difrakcije X-zraka i fotoelektronske spektroskopije X-zraka je u tome što se kod difrakcije elektroni koji okružuju jezgru atoma ne mogu izbaciti zbog nedovoljne adsorbirane energije zraka zbog čega dolazi do otpuštanja te energije, tj. stvaraju se nove zrake – dolazi do difrakcije. Kod fotoelektronske spektroskopije X-zraka elektroni su bombardirani zrakama puno veće energije koja

omogućuje da se elektroni izbace iz svoje orbitale. Kod difrakcije se mjeri udaljenost atoma u kristalu koji za posljedicu imaju difrakciju pod odgovarajućim kutom, a kod fotoelektronske spektroskopije mjeri se koliko se elektrona izbacilo iz orbitale što omogućuje određivanje stupnja oksidacije atoma. I jedna i druga metoda daju podatke o atomima prisutnim u uzorku.

Magnetno ponašanje ferrofluida određuje se mjerenjem ponašanja nanočestica kada se izlože magnetskom polju tijekom procesa magnetometrije vibrirajućeg uzorka.

Sve su ove metode od velike važnosti kako bi se osigurao stabilan ferrofluid zadovoljavajućih magnetnih svojstava.

5.3. Primjena ferrofluida

Ferrofluidi moraju imati ujednačenu raspodjelu i veličinu magnetnih nanočestica (10 nm) te visoku magnetsku aktivnost da bi se mogli primjenjivati. Njihova široka primjena temelji se na tome da se lokacija ferrofluida može kontrolirati djelovanjem vanjskog magnetskog polja.

Snižavaju temperaturu i sprječavaju neželjene vibracije u glasnim zvučnicima, koriste se za dostavu lijekova u organizmu pri čemu magnetne nanočestice moraju biti biokompatibilne i netoksične, na jednostavan način mogu zabrtviti razlike tlakove do 1 bara zbog čega se koriste kao brtve u različitim tehnološkim aparatima.

6. ZAKLJUČAK

Na osnovi dostupne literature i podataka iz elektroničkih izvora može se zaključiti:

- U koloidnoj otopini ferrofluida potrebne su magnetne nanočestice što manjih veličina, do 10 nm, pri čemu ne smije doći do njihove oksidacije i aglomeracije.
- Najprihvatljivija tehnika pripreme ferrofluida je tehnika koprecipitacije radi jednostavnosti izvedbe, velike brzine sinteze i niske cijene izvedbe procesa.
- Najpogodnije metode određivanja stabilnosti ferrofluida su mjerenje Zeta potencijala i dinamičko rasipanje svjetla dok detaljan uvid u strukturu, oblik i veličinu nanočestica pružaju TEM i SEM. Fotoelektronska spektroskopija X-zraka i difrakcija X-zraka daju podatke o atomima prisutnim u uzorku dok se magnetno ponašanje ferrofluida određuje korištenjem magnetometrije vibrirajućeg uzorka.
- Ferrofluidi se primjenjuju u tehnološkim aparatima kao brtve i u medicini gdje pomažu ciljanu dostavu lijekova u organizmu.

7. LITERATURA

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, *J. Chem. Ed.* 76 (1999) str. 943-948.
2. *M. Faraji, Y. Yamini, M. Rezaee*, Magnetic nanoparticles: Synthesis, stabilization, functionalization, characterization and applications, *J. Iran. Chem. Soc.* 7 (2010) str. 1-37.
3. https://ferrofluid.ferrotec.com/technology/?fbclid=IwAR17H_M9RIqX4Z4EGh_pwZQmm0uUApEa8XqcHSWu-Pl7Gf9XqmuXw7k9KfJQ (9. rujanj 2020.)
4. <https://www.magcraft.com/blog/what-is-a-ferrofluid> (20. srpanj 2020.)
5. <https://www.thoughtco.com/definition-of-paramagnetism-605894> (28. srpanj 2020.)
6. *P. C. Scholten*, Thermomechanics of magnetic fluids, Hemisphere, Washington (1978).
7. *K. Sakamoto, R. Y. Lochhead, H. I. Maibach, Y. Yamashita*, Cosmetic science and technology: Theoretical principles and applications, Elsevier Inc, 2017, str. 231-244.
8. <https://www.biolinscientific.com/blog/what-are-surfactants-and-how-do-they-work> (28. srpanj 2020.)
9. *V. Selvamani*, Characterization and biology of nanomaterials for drug delivery: nanoscience and nanotechnology in drug delivery, Elsevier, 2019, str. 425-444.
10. *S. W. Charles*, The preparation of magnetic fluids, Springer-Verlag, Berlin, 2002, str. 3-18.
11. *C.-L. Lin et al*, Preparation and properties of poly(acrylic acid) oligomer stabilized superparamagnetic ferrofluid, *J. Colloid Interface Sci.* 291 (2005), str. 411-420.
12. *M. Răcuciu, D. E. Creangă, Gh. Călugăru*, Synthesis and rheological properties of an aqueous ferrofluid, *J. Optoelectron. Adv. M.* 7 (2005) str. 2859-2864.
13. <https://warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpagswarwick/ex5/techniques/structural/tem/> (3. kolovoz 2020.)
14. <https://nanocomposix.com/pages/nanoparticle-characterization-techniques#target> (7. kolovoz 2020.)

15. <https://www.thermofisher.com/hr/en/home/materials-science/learning-center/applications/sem-electrons.html> (26. kolovoz 2020.)
16. <https://biotech.unl.edu/field-emission-scanning-electron-microscope> (9. rujan 2020.)
17. *S. Odenbach*, Colloidal magnetic fluids: basics, development and application of ferrofluids, Lect. Notes Phys. 763, Springer, Berlin, 2009, str. 4-6, 58.
18. <https://xrd.co/component-parts-x-ray-diffractometer/> (7. kolovoz 2020.)
19. <https://www.indiamart.com/proddetail/empyrean-x-ray-diffractometer-6265834455.html> (7. kolovoz 2020.)
20. http://iramis.cea.fr/en/Phoce/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=498 (7. kolovoz 2020.)
21. <https://xpssimplified.com/whatisxps.php> (3. kolovoz 2020.)
22. https://www.researchgate.net/figure/Optical-configuration-of-the-typical-experimental-setup-for-dynamic-light-scattering_fig1_256467124 (7. kolovoz 2020.)
23. https://www.researchgate.net/figure/Pictorial-representation-of-two-MNPs-and-major-interactions-The-image-shows-two-MNPs_fig4_256467124 (7. kolovoz 2020.)
24. *V. Martinac*, Magnezijev oksid iz morske vode, Split, 2010, str. 57-58.