

TÍNH CHẤT HÓA HỌC VÀ VẬT LÝ CỦA CHẤT LÔNG TỪ TRÊN CƠ SỞ HẠT TỬ NANO γ -Fe₂O₃ VÀ DUNG MÔI HYDROCACBON

Đào Thị Thủy Nguyệt¹, Nguyễn Phúc Dương¹, Phạm Hồng Thịnh², Thân Đức Hiền¹

Địa chỉ gửi thư chi tiết; E-mail: nguyet@itims.edu.vn

1) Viện Đào tạo Quốc tế về khoa học vật liệu-Trường đại học Bách Khoa Hà Nội

2) Khoa Điện - Trường đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 1- Đại Cồ Việt - Hà Nội

TÓM TẮT

Chất lông từ được chế tạo trên cơ sở hạt từ nano γ -Fe₂O₃ và dung môi hydrocacbon là dầu biến thế. Hạt từ γ -Fe₂O₃ thu được bằng con đường oxi hóa Fe₃O₄ có kích thước khoảng 10 nm, thể hiện tính siêu thuận từ ở nhiệt độ phòng và có mômen từ 54 emu/g. Quá trình chế tạo hạt Fe₃O₄ bằng phương pháp đồng kết tủa được kiểm tra bằng phương pháp phân tích hóa học. Hạt γ -Fe₂O₃ được bọc một lớp oleic để tránh kết tụ, quá trình bọc được kiểm tra bằng phổ hấp thụ hồng ngoại FT-IR. Sau khi bọc oleic, hạt được phân tán trong dầu biến thế với các thành phần ban đầu tương ứng là 10%, 20%, 50% khối lượng. Kết quả phân tích nhiệt và đo từ cho thấy mẫu 50% khối lượng hạt đã bọc oleic ban đầu có chứa 14% γ -Fe₂O₃ và mômen từ của chất lông từ đạt 16,7 emu/g. Độ nhớt của chất lỏng này là 36 mPa.s ở 40°C. Chất lỏng chứa 10% hạt bọc oleic ban đầu có khả năng chịu được điện áp lên đến 33,9 kV.

Từ khóa : Chất lỏng từ, γ -Fe₂O₃, hạt từ nano

GIỚI THIỆU

Chất lỏng từ là một chất lỏng đặc biệt, vừa mang tính chất của chất lỏng thông thường vừa có từ tính như một vật liệu từ. Chất lỏng từ bao gồm các hạt từ có kích thước nano phân tán đều trong môi trường chất lỏng mang. Kể từ khi được phát hiện (1960) đến nay, bằng các công nghệ mới và vật liệu mới đã có nhiều loại chất lỏng từ được nghiên cứu và đưa vào ứng dụng trong các lĩnh vực như dùng để bôi trơn và bít kín động cơ, làm vòng đệm chữ O trong các thiết bị làm việc trong môi trường chân không [1], trong công nghiệp khai thác khoáng sản hay trong y sinh học, quang học...[2]. Chất lỏng từ cũng có thể được dùng trong mực in hay trong các thiết bị đo gia tốc v.v... [3].

Quá trình tổng hợp chất lỏng từ gồm hai bước chính: Chế tạo hạt từ và phân tán hạt từ trong chất lỏng mang. Để phân tán tốt trong chất lỏng mang và không bị lắng đọng hay kết tụ, hạt từ phải có kích thước đủ nhỏ và tương thích với độ nhớt của chất lỏng mang [4]. Các hạt từ thường được bọc bằng chất hoạt động bề mặt, có thể đơn lớp hoặc đa lớp tùy thuộc vào chất lỏng mang. Phân tử chất hoạt động bề mặt có nhóm chức có khả năng hấp thụ lên bề mặt hạt từ tạo thành một lớp

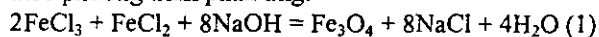
bao bọc hạt từ, hình thành lực đẩy không gian, ngăn cản sự kết tụ giữa các hạt từ. Phần còn lại của chất hoạt động bề mặt có cùng độ phân cực với chất lỏng mang, giúp phân tán tốt trong chất lỏng mang.

Trong nghiên cứu này, vật liệu từ được sử dụng là hạt γ -Fe₂O₃ thu được theo con đường oxi hóa Fe₃O₄. Thông thường Fe₃O₄ là vật liệu được lựa chọn để chế tạo chất lỏng từ do có mômen từ cao hơn và dễ chế tạo. Tuy nhiên hạt Fe₃O₄ có nhược điểm là dễ bị oxi hóa thành γ -Fe₂O₃ ngay cả ở nhiệt độ phòng theo thời gian. Do đó, cấu trúc của Fe₃O₄ thay đổi, dẫn đến thay đổi độ ổn định của hệ chất lỏng. Để giải quyết được vấn đề này, việc lựa chọn chất hoạt động bề mặt và công nghệ chế tạo đóng vai trò quan trọng. Với điều kiện bọc đơn lớp oleic, vật liệu nano γ -Fe₂O₃ được ưu tiên lựa chọn bởi γ -Fe₂O₃ mặc dù có mômen từ nhỏ hơn so với Fe₃O₄ nhưng đã đạt đến mức oxi hóa cao nhất nên rất bền và ổn định từ tính ở nhiệt độ < 400°C [5].

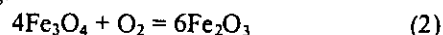
THỰC NGHIỆM

Chế tạo hạt từ

Trước tiên, hạt Fe₃O₄ được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa từ hai muối FeCl₃.6H₂O và FeCl₂.4H₂O với tỉ lệ mol 2:1 trong môi trường NaOH theo phương trình phản ứng:



Hạt Fe₃O₄ có kích thước lớn hơn 10 nm, không thể hiện tính siêu thuận từ ở nhiệt độ phòng được oxi hóa bằng oxi không khí trong môi trường HNO₃ 0,2 M ở 80°C trong 1 giờ để thu được γ -Fe₂O₃ theo phương trình phản ứng:



Hạt γ -Fe₂O₃ thu được có màu nâu đỏ sậm, được rửa nhiều lần bằng nước khử ion đến môi trường trung hòa. Axít oleic được nhỏ từ từ vào hỗn hợp hạt γ -Fe₂O₃ trong nước cho đến khi có hiện tượng tách pha. Thu hồi pha axit và hạt, đem ủ nhiệt ở 80°C trong 2 giờ, sau đó được rửa nhiều lần bằng axeton để loại bỏ lớp oleic dư.

Chế tạo chất lỏng từ

Hạt từ γ -Fe₂O₃ sau khi bọc oleic được khuấy trong dầu biến thế trong 3 giờ ở nhiệt độ phòng với hàm lượng như trong bảng 1:

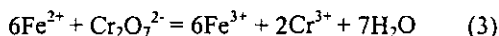
Bảng 1: Tên mẫu chất lỏng từ

Kí hiệu mẫu	FF - Fe ₂ O ₃ (10)	FF - Fe ₂ O ₃ (20)	FF - Fe ₂ O ₃ (50)
% khối lượng hạt từ đã bọc oleic ban đầu	10%	20%	50%

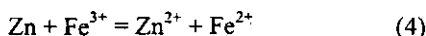
THẢO LUẬN

Kết quả phân tích hóa học:

Để kiểm tra tỉ lệ tham gia vào phản ứng đồng kết tủa của hai ion Fe³⁺ và Fe²⁺, dung dịch sau phản ứng đồng kết tủa tạo Fe₃O₄ được thu hồi để chuẩn độ xác định hàm lượng ion dư. Tiến hành chuẩn độ Fe²⁺ bằng dung dịch K₂Cr₂O₇ 0,1N với chất chỉ thị diphenylamin theo phương trình dưới đây. Tại điểm tương đương, dung dịch chuyển từ không màu sang xanh tím:



Đối với ion Fe³⁺, muốn chuẩn độ, trước tiên phải khử về Fe²⁺ bằng kẽm hạt theo phương trình:

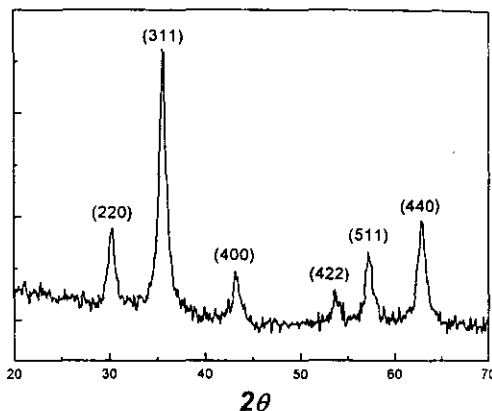


Kết quả cho thấy còn tồn tại ion Fe³⁺ và ion Fe²⁺ trong dung dịch sau phản ứng. Tính toán cho thấy có 93,7% ion Fe²⁺ và 95,5% ion Fe³⁺ tham gia vào phản ứng đồng kết tủa. Như vậy, trong thành phần của Fe₃O₄ tạo thành, tỉ lệ ion Fe³⁺/Fe²⁺ lớn hơn tỉ lệ 2:1 ban đầu. Điều này có thể được giải thích bởi sự oxi hóa của Fe²⁺ thành Fe³⁺ ngay trong quá trình phản ứng tạo thành Fe₃O₄ dẫn đến tỉ lệ ion Fe³⁺ tăng lên. Ngoài ra, trong sản phẩm có tồn tại những tinh thể Fe₃O₄ có kích thước rất nhỏ nên khi dùng phân ứng và rửa hạt, các tinh thể này bị hòa tan trở lại, dẫn đến sự có mặt của ion Fe²⁺ và ion Fe³⁺ trong dung dịch. Từ các kết quả này, có thể viết lại công thức của sản phẩm Fe₃O₄ như sau: (FeO)_{0,937}.(Fe₂O₃)_{0,955}.

Tuy nhiên, sau quá trình oxi hóa các hạt Fe₃O₄, sản phẩm thu được đem chuẩn độ lại theo các phương trình (3) và (4) cho thấy mẫu chỉ còn chứa ion Fe³⁺, chứng tỏ phản ứng oxi hóa là hoàn toàn.

Tính chất vật lý

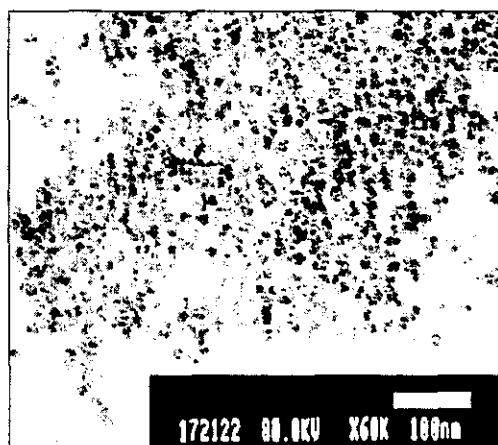
Sau khi oxi hóa Fe₃O₄ trong HNO₃, hạt thu được có màu nâu đỏ, đó là γ-Fe₂O₃. Pha và cấu trúc của γ-Fe₂O₃ được nghiên cứu qua giản đồ nhiễu xạ tia X, thể hiện trên hình 1. Giản đồ cho thấy pha tạo thành là γ-Fe₂O₃. Áp dụng công thức Scherrer để xác định kích thước tinh thể đối với đỉnh nhiễu xạ (311):



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của hạt γ-Fe₂O₃

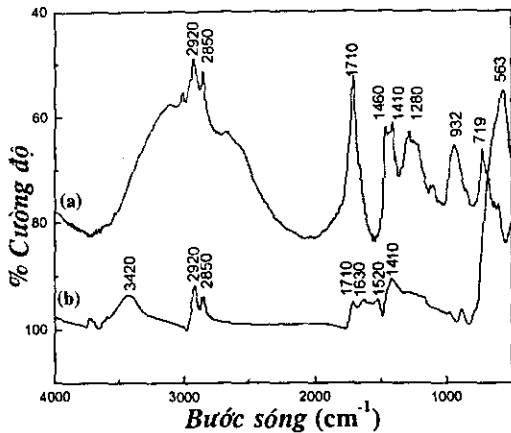
$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

cho thấy kích thước tinh thể d = 10,5 nm. Hình dạng và kích thước hạt sau khi bọc oleic được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM như trong hình 2. Ảnh cho thấy hạt γ-Fe₂O₃ có dạng hình cầu, phân bố khá đồng đều, kích thước trung bình khoảng 10 nm, phù hợp với kết quả tính kích thước từ giản đồ nhiễu xạ tia X.



Hình 2. Ảnh TEM của hạt γ-Fe₂O₃ sau khi bọc oleic

Quá trình bọc hạt bằng axit oleic quyết định tính chất ổn định của hệ chất lỏng sản phẩm. Nếu có axit oleic dư không bám trên bề mặt hạt thì lượng axit dư này sẽ là cầu nối gây nên hiện tượng kết đám của hạt do giữa các phân tử axit hình thành liên kết hydro, liên kết đặc trưng của axit cacboxylic. Quá trình bọc oleic được kiểm tra bằng phổ hấp thụ hồng ngoại FT-IR để đảm bảo lớp hoạt động bề mặt là đơn lớp. Hình 3 là phổ hấp thụ hồng ngoại của hạt γ-Fe₂O₃ sau khi bọc oleic.



Hình 3. Phổ hấp thụ hồng ngoại FT-IR của oleic nguyên chất (a) và $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sau khi bọc oleic (b)

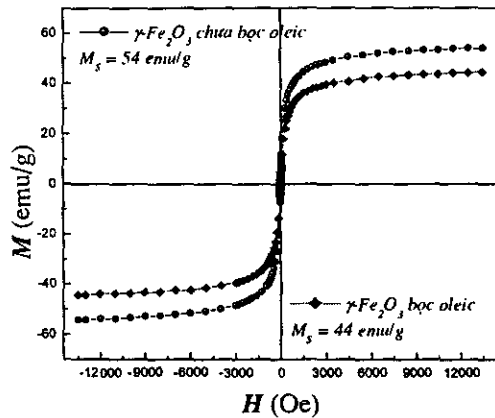
Trên phổ hấp thụ hồng ngoại của $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bọc oleic (b), dao động của liên kết hydro là đặc trưng của axit oleic, thể hiện tại cực đại từ bước sóng 3500 đến 2500 cm^{-1} trên phổ hấp thụ hồng ngoại của axit oleic nguyên chất (a) đã biến mất. Điều này chứng tỏ không còn trạng thái liên kết dime hay trime của các phân tử oleic. Ngoài ra, do oleic hình thành liên kết trên bề mặt hạt $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gây nên dao động bất đối xứng của nhóm cacboxyl, thể hiện tại cực đại ở bước sóng 1520 cm^{-1} . Như vậy, có thể thấy axit oleic đã bám trên bề mặt hạt nano $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Tuy nhiên, trên phổ (b) vẫn thấy xuất hiện dao động của nhóm cacboxyl, đặc trưng tại bước sóng 1410 cm^{-1} , cho thấy còn tồn tại một lượng nhỏ axit oleic tự do dư.

Sự có mặt của oleic trong hạt sau khi bọc được thể hiện rõ hơn trong phép đo các tính chất từ với từ kế mẫu rung VSM. Hình 4 là đường cong từ trễ của hạt nano $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ trước và sau khi bọc oleic, cho thấy momen từ của hạt sau khi bọc oleic giảm từ 54 emu/g xuống 44 emu/g hay hạt từ chiếm 81,5 % khối lượng hạt đã bọc.

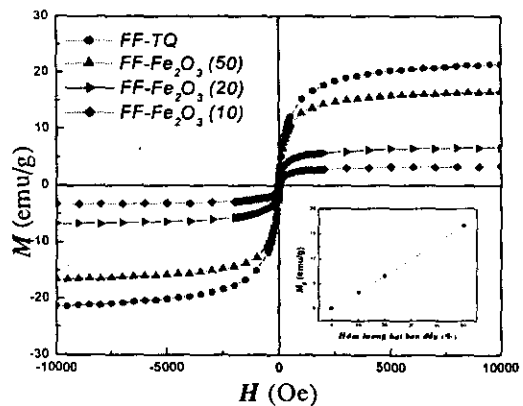
Khảo sát momen từ của chất lỏng từ (hình 5), ta thấy momen từ của chất lỏng tăng tỉ lệ với hàm lượng hạt từ, chứng tỏ hạt từ được phân tán đều trong dầu biến thế. Ngoài ra, chất lỏng cũng thể hiện tính siêu thuận từ ở nhiệt độ phòng, nghĩa là từ độ của các mẫu ở nhiệt độ phòng tuân theo hàm Langevin. Tuy nhiên, khi so sánh với chất lỏng từ thương mại của Trung Quốc thì momen từ còn thấp hơn, ngay cả với mẫu có hàm lượng hạt đã bọc ban đầu là 50%. Đó là do chất lỏng Trung Quốc sử dụng hạt nano Fe_3O_4 nên có momen từ cao hơn.

Khảo sát hàm lượng pha rắn trong chất lỏng FF- Fe_2O_3 bằng phép phân tích nhiệt cho thấy trong chất lỏng chứa 14 % hạt từ. Kết quả khảo sát thể hiện trên hình 6. Nhận thấy, chất lỏng từ bay hơi tương đối mạnh, khối lượng giảm thấy rõ rệt khi nhiệt độ lớn hơn 200°C.

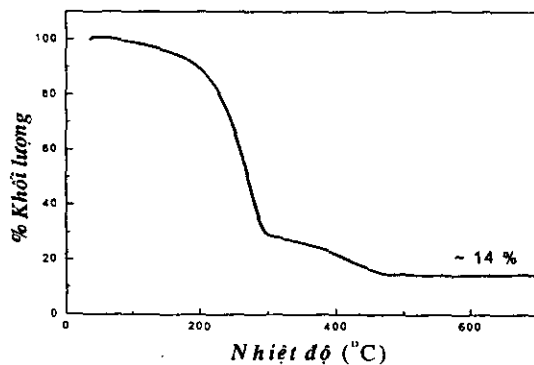
Kết quả này cho thấy chất lỏng từ trên cơ sở $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ có thể được sử dụng ở phạm vi nhiệt độ dưới 200°C. Để nâng cao dải nhiệt độ hoạt động của chất lỏng từ, vấn đề sử dụng phụ gia chống bay hơi sẽ được nghiên cứu sâu hơn trong các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 4. Đường cong từ trễ của hạt $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ trước và sau khi bọc axit oleic

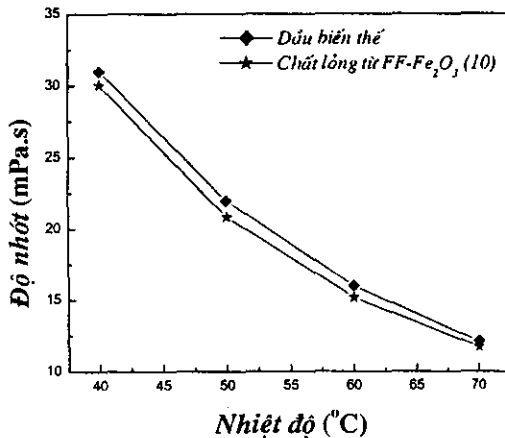


Hình 5. Đường cong từ trễ của các mẫu chất lỏng từ



Hình 6. Giản đồ phân tích nhiệt của chất lỏng từ FF- Fe_2O_3 (50)

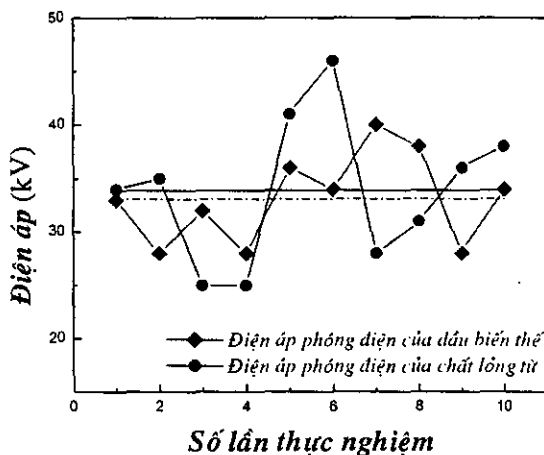
Hình 7 là kết quả khảo sát độ nhớt của chất lỏng từ $FF-Fe_2O_3$ (10) so sánh với độ nhớt của dầu biến thể tinh khiết ở cùng nhiệt độ.



Hình 7. Độ nhớt của dầu biến thể và chất lỏng từ theo nhiệt độ

Sự có mặt của hạt từ nano đến 10 % khối lượng ban đầu không làm thay đổi nhiều độ nhớt của chất lỏng ban đầu (dầu biến thể) và khi nhiệt độ càng tăng thì độ nhớt của chất lỏng từ càng giảm, giống như chất lỏng thông thường. Ở 40 °C, độ nhớt của chất lỏng $FF-Fe_2O_3$ (50) là 36,07 mPa.s lớn hơn độ nhớt của chất lỏng $FF-Fe_2O_3$ (10) ở cùng nhiệt độ hay khi tăng hàm lượng hạt từ thì độ nhớt của chất lỏng từ cũng tăng lên.

Đối với chất lỏng ứng dụng trong lĩnh vực cơ điện thì tính chất cách điện là yêu cầu không thể thiếu, đặc biệt nếu dùng cho máy biến thế. Khảo sát khả năng chịu áp của chất lỏng từ $FF-Fe_2O_3$ (10) ta có được kết quả trên hình 8.



Hình 8. Điện áp phóng điện của chất lỏng từ $FF-Fe_2O_3$ (10)

Phép đo được tiến hành với máy đo điện áp phóng điện AI-70 với điện áp có thể tăng đến 70 kV. Dầu hoặc chất lỏng được đặt trong bình sứ có thể tích 500 cm³, hệ điện cực bán cầu đường kính 25 mm đặt cách nhau 2,5 mm được nhúng ngập trong chất lỏng. Kết quả đo được loại bỏ giá trị của lần đo đầu tiên để tránh sai số.

Kết quả cho thấy sự có mặt của hạt từ không làm thay đổi nhiều điện áp phóng điện của dầu biến thể ban đầu, điện áp phóng điện trung bình của chất lỏng từ đạt đến 33,9 kV còn cao hơn so với của dầu biến thể. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu trước đây của P. Kopcanský [6]. Tuy nhiên, giá trị điện áp phóng điện ở các lần khác nhau của chất lỏng từ dao động quanh vị trí cân bằng mạnh hơn so với dầu biến thể, chứng tỏ mẫu chất lỏng chưa hoàn toàn đồng nhất.

KẾT LUẬN

Chất lỏng từ trên cơ sở hạt nano $\gamma-Fe_2O_3$ và dung môi dầu biến thể đã được chế tạo thành công, cho thấy một số tính chất thích hợp để sử dụng trong các lĩnh vực cơ điện. Sản phẩm hoàn toàn có khả năng nâng cao chất lượng hơn nữa khi cải thiện điều kiện chế tạo hạt từ để nâng cao từ tính cũng như độ đồng đều của hạt. Trong đó, vấn đề xử lý bề mặt hạt từ để tăng khả năng hấp thụ chất hoạt động bề mặt cũng đóng vai trò quan trọng. Việc lựa chọn một hỗn hợp chất hoạt động bề mặt (bọc đa lớp) để đảm bảo độ phân tán cũng như độ ổn định của chất lỏng cao hơn cũng là một hướng nghiên cứu hứa hẹn nhiều kết quả khả quan. Bên cạnh đó, vấn đề lựa chọn chất lỏng mang hay phụ gia để chống bay hơi cũng sẽ góp phần nâng cao độ bền của chất lỏng.

Lời cảm ơn

Công trình được hoàn thành với sự hỗ trợ về mặt tài chính của đề tài cấp Bộ mã số B2006-01-67 và đề tài nghiên cứu cơ bản cấp nhà nước mã số 40-49-06.

Tài liệu tham khảo

- [1] R. D. Weiss and Schifter, J. Appl. Phys. 57 (1985), 4274.
- [2] Fong-Yu Cheng, C. Su, Y. Yang, Biomaterials 26 (2005), 729.
- [3] Rosenweig R.E, ScientificAmerican (1992), 247, 136.
- [4] Patricia Berger, Nicholas B. Adelman, Katie J. Beckman, Dean J. Campbell, and Arthur B. Ellis, George C. Lisensky, J. Chem. Edu, 76, No.7 (1999), 934.
- [5] B.D. Culity, Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley, Reading, MA, (1974), 201.
- [6] P. Kopcanský, L. Tomco, K. Marton, M. Koneracka, I. Potocova, M. Timko, JMMM, (2004), 272-276.