

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 246587 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441075**

(22) Data zgłoszenia: **2022.04.30**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.11.06 BUP 45/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.02.17 WUP 07/2025**

(51) MKP:

**C10M 125/10** (2006.01)

**C22B 7/00** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

UNIwersytet warszawski, Warszawa, PL  
POLITECHNIKA WROCLAWSKA, Wrocław, PL  
INSTYTUT CHEMII FIZYCZNEJ POLSKIEJ  
AKADEMII NAUK, Warszawa, PL  
INSTYTUT PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW  
TECHNIKI POLSKIEJ AKADEMII NAUK,  
Warszawa, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MAGDALENA OSIAŁ, Milanówek, PL  
MAGDALENA ABRAMOWICZ, Nowe Kupiski, PL  
WERONIKA URBAŃSKA, Wrocław, PL  
MAGDALENA WARCZAK, Bydgoszcz, PL  
AGNIESZKA PRĘGOWSKA, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Rafał Witek, Wrocław, PL

(54) Tytuł:

**Dodatek ferromagnetyczny do cieczy magnetoreologicznej, sposób jej otrzymywania, zawierająca go ciecz magnetoreologiczna oraz sposób jej otrzymywania**

**PL 246587 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest dodatek ferromagnetyczny do cieczy magnetoreologicznej, sposób jego otrzymywania, zawierająca go ciecz magnetoreologiczna oraz sposób jej otrzymywania.

Znana jest ciecz magnetoreologiczna będąca układem dwu- lub wielofazowym, w skład której wchodzi faza ciekła będąca medium ciągłym, z rozproszoną w niej substancją o właściwościach ferromagnetycznych. Dodatkiem ferromagnetycznym są metale i ich stopy oraz tlenki metali o odpowiednim uziarnieniu ( $D_{50} = 0,1 - 30 \mu\text{m}$ ).

Działanie cieczy magnetoreologicznej polega na istotnej zmianie jej lepkości w obecności pola magnetycznego. Zmiana lepkości powoduje zmianę charakterystyki pracy urządzenia, np. zmianę charakterystyki tłumienia w przypadku tłumika. Pole magnetyczne generowane jest poprzez przepływ prądu o odpowiednim natężeniu w cewkach będących elementem konstrukcji urządzeń, w których ma pracować ciecz magnetoreologiczna.

W opisie patentowym PL217539 ujawniono ciecz magnetoreologiczną przeznaczoną do stosowania w aktywnych elementach układów mechanicznych, takich jak sprzęgła, hamulce i tłumiki, pozwalającą na adaptacyjną zmianę charakterystyki pracy tych urządzeń i dostosowanie jej do chwilowych obciążeń. Lepkość początkowa tej cieczy w nieobecności pola magnetycznego wynosi od 5 do 1500 Pa\*s. Zastosowane w cieczy dodatki zapewniają, że stopień sedymentacji substancji ferromagnetycznej w okresie trzech tygodni nie przekracza 5%.

Opisana w cytowanym opisie patentowym ciecz magnetoreologiczna zawiera żelazo karbonylkowe o rozdrobieniu  $D_{50} = 0,1-30 \mu\text{m}$  w ilości od 70 do 95% wagowych cieczy oraz dodatki przeciwdziałające sedymentacji. Jako dodatki przeciwdziałające sedymentacji zawiera: hydrofobową i/lub hydrofilową krzemionkę koloidalną o rozdrobieniu  $D_{50} = 0,005-0,05 \mu\text{m}$  i powierzchni właściwej od 100 do 400  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ponadto, jako dodatki przeciwdziałające sedymentacji zawiera: środki powierzchniowo czynne niejonowe i/lub jonowe, w tym kationowe oraz anionowe, estry i poliestry kwasu sebacynowego i stearynowego w ilości 0,1 do 5 procent wagowych.

Ponadto z opisu patentowego PL217540 znana jest ciecz magnetoreologiczna, która zawiera żelazo karbonylkowe o rozdrobieniu  $D_{50} = 0,1-30 \mu\text{m}$  w ilości od 70 do 85% wagowych oraz dodatki przeciwdziałające sedymentacji. Jako dodatki przeciwdziałające sedymentacji zawiera: hydrofobową i/lub hydrofilową krzemionkę koloidalną o rozdrobieniu  $D_{50} = 0,005-0,05 \mu\text{m}$  i powierzchni właściwej od 100 do 400  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ponadto jako dodatki przeciwdziałające sedymentacji zawiera: środki powierzchniowo czynne niejonowe i/lub jonowe, w tym kationowe oraz anionowe, estry i poliestry kwasu sebacynowego i stearynowego w ilości 0,5 procent wagowych do 5 procent wagowych.

Opisana w tym opisie patentowym kompozycja cieczy reologicznej zapewnia lepkość początkową cieczy w nieobecności pola magnetycznego od 4 do 100 Pa\*s. Zastosowane w cieczy dodatki zapewniają, że stopień sedymentacji substancji ferromagnetycznej w okresie trzech tygodni nie przekracza 15%.

Szczególnym celem wynalazku jest dostarczenie cieczy magnetoreologicznej (MR) na bazie tlenków metali oraz sposobu jej wytwarzania z wykorzystaniem jako surowca odpadów pochodzących ze zużytych baterii. Wstępne badania rozpoczęto od doboru warunków eksperymentalnych pozwalających na otrzymanie cieczy MR zwiększającej lepkość pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego. Nieoczekiwanie, określony powyżej cel został osiągnięty w niniejszym wynalazku.

Przedmiotem wynalazku jest dodatek ferromagnetyczny do cieczy magnetoreologicznej, charakteryzujący się tym, że stanowi nanocząstki o rozdrobieniu  $D_{50} = 0,01-30 \mu\text{m}$ , składające się z tlenku żelaza (II, III) domieszkowanego metalem wybranym spośród: Co, Mn, Zn, Cr i Ni, w ilości od 0,5 do 15% wag.

Korzystnie, nanocząstki są dodatkowo pokryte środkiem przeciwdziałającym sedymentacji wybranym spośród: oleiloaminy, kwasu oleinowego, kwasu sebakoilu lub kwasu palmitynowego, lub ich mieszaniną.

Kolejnym przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania dodatku ferromagnetycznego do cieczy magnetoreologicznej, według wynalazku zdefiniowanego powyżej, charakteryzujący się tym, że:

- a) prowadzi się kwaśne ługowanie stałych odpadów bateryjnych nieorganicznymi kwasami lub kwasami organicznymi, ich mieszaninami lub innymi reduktorami takimi jak  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,
- b) uzyskany w etapie a) roztwór soli metali kontaktuje się z roztworem zawierającym  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , korzystnie w stosunku molowym 2:1, a następnie wytrąca się nanocząstki tlenku żelaza (II, III) domieszkowanego metalem wybranym spośród: Co, Mn, Zn, Cr i Ni

w ilości od 0,5% do 15% objętościowych, alkalinizując środowisko reakcji w zakresie pH 10–11, przy czym reakcję prowadzi się w obecności dodatku wybranego spośród: kwasów organicznych, amin oraz chlorków organicznych, korzystnie w temperaturze 22–150°C.

- c) oddziela się uzyskane w etapie b) nanocząstki i przepłukuje wodą do uzyskania odczynu obojętnego i rozpuszczalnikiem organicznym, zwłaszcza acetonem, do oczyszczenia produktu z soli.

Korzystnie, w etapie a) ługowanie prowadzi się za pomocą kwasów nieorganicznych, zwłaszcza kwasu siarkowego (VI) oraz ewentualnie kwasów organicznych, zwłaszcza mrówkowego, octowego, glutarowego lub cytrynowego, korzystnie w obecności reduktora, zwłaszcza H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, albo kwasów organicznych bez obecności kwasów nieorganicznych, korzystnie z reduktorem.

Korzystnie, w etapie b) kwasem organicznym jest kwas oleinowy, aminą oleiloamina, a chlorkiem organicznym chlorek adypoilu.

Korzystnie, w etapie b) reakcję prowadzi się przez okres 5–30 minut.

Dopuszczalne jest jednak odpowiednie skrócenie lub wydłużenie czasu syntezy.

Kolejnym przedmiotem wynalazku jest ciecz magnetoreologiczna, zawierająca jako fazę ciągłą olej silikonowy oraz jako fazę rozproszoną dodatek ferromagnetyczny pokryty środkiem przeciwdziałającym sedymentacji, charakteryzująca się tym, że dodatek ferromagnetyczny stanowią nanocząstki o rozdrobnieniu D<sub>50</sub> = 0,01–30 µm, składające się z tlenku żelaza (II, III) domieszkowanego metalem wybranym spośród: Co, Mn, Zn, Cr i Ni, w ilości od 0,5 do 15% wag. Korzystnie, jako środek przeciwdziałający sedymentacji zawiera ona: oleiloaminę, kwas oleinowy, kwas sebakoilu lub kwas palmitynowy, lub ich mieszaniny.

Kolejnym przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania cieczy magnetoreologicznej według wynalazku zdefiniowanej powyżej, charakteryzujący się tym, że:

- a) dodatek ferromagnetyczny do cieczy magnetoreologicznej, stanowiący nanocząstki o rozdrobnieniu D<sub>50</sub> = 0,01–30 µm, składające się z tlenku żelaza (II, III) domieszkowanego metalem wybranym spośród: Co, Mn, Zn, Cr i Ni, w ilości od 0,5 do 10% wag., miesza się z olejem silikonowym, korzystnie stosując ilość nanocząstek odpowiadającą 55–75% objętości uzyskiwanej zawiesiny,
- b) do uzyskanej w etapie a) zawiesiny dodaje się środek przeciwdziałający sedymentacji, wybrany z grupy zawierającej: oleiloaminę, chlorek adypoilu, kwas oleinowy, kwas sebakoilu, kwas palmitynowy lub ich mieszaniny,
- c) uzyskaną w etapie b) kompozycję miesza się do uzyskania jednorodnej mieszaniny.

Korzystnie, etap c) prowadzi się na mieszadło mechaniczne przy obrotach 200–1200 rpm przez 1–72 godziny w temperaturze 22–150°C, a po ogrzewaniu miesza się aż do ochłodzenia cieczy do temperatury pokojowej.

**Przykład 1.** Otrzymywanie składników fazy stałej zawartej w cieczy magnetoreologicznej – wytwarzanie nanocząstek domieszkowanych metalem, czyli dodatku ferromagnetycznego

#### Etap I: Kwaśne ługowanie odpadów bateryjnych - uzyskiwanie roztworu jonów metali

Przeprowadzono kwaśne ługowanie stałych odpadów bateryjnych (proszków elektrodowych uzyskanych po mechanicznej obróbce odpadów baterii Li-ion) o następującej zawartości poszczególnych metali: Al – 931 mg/kg, Ca – 403 mg/kg, Co – 256 000 mg/kg, Cr – 5,47 mg/kg, Cu – 3599 mg/kg, 273 – mg/kg, Li – 33 200 mg/kg, Mg – 560 mg/kg, Na – 302 mg/kg, Ni – 14 400 mg/kg, Si – 3765 mg/kg, Zn – 76,4 mg/kg. W tym celu baterie zostały rozebrane mechanicznie, a następnie poszczególne składniki zostały rozdzielone celem odseparowania materiału węglowego ze środka baterii. Pobrany materiał został wielokrotnie przepłukany wodą destylowaną celem wypłukania elektrolitu, a następnie materiał poddano kwaśnemu ługowaniu. Jako czynnik ługujący zastosowano 1,5 M kwas siarkowy(VI). Proces był prowadzony w obecności reduktorów, tj. 3 ml 30% roztworu nadtlenu wodoru (perhydrołu; próba nr 1) lub 5 g kwasu glutarowego (próba nr 2) lub połączenia tych dwóch związków (próba nr 3). Pozostałe parametry procesu ustalono jako: temperatura: 90°C, prędkość mieszania – 500 obr./min, stosunek fazy stałej do ciekłej – 1/10, czas trwania procesu – 2 godziny. Po zakończeniu ługowania, próby zostały przesączone pod zmniejszonym ciśnieniem uzyskując polimetaliczne roztwory oraz pozostałość proszku elektrodowego. W uzyskanych roztworach oznaczono stężenia metali i wyrażono je w stopniach odzysku (%) względem początkowej zawartości metali w proszkach bateryjnych. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Stopnie odzysku metali uzyskane z roztworów po kwaśnym redukcyjnym ługowaniu proszku elektrodowego

Próba	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mg	Na	Ni	Si	Zn
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	71,61	48,73	1,95	67,49	83,53	87,35	84,19	56,42	100	80,25	71,68	87,58
2	10,64	24,58	32,30	66,25	82,12	99,45	75,86	31,22	100	38,77	43,30	47,66
3	53,66	35,98	59,37	84,60	97,36	100	79,81	62,39	100	81,75	70,25	93,93

Metale wchodzące w skład otrzymanych roztworów po ługowaniu występują w postaci jonów, które z powodzeniem można wbudować w strukturę nanocząstek. Roztwory po kwaśnym ługowaniu wykorzystano do współstrącania nanocząstek w etapie II.

#### ETAP II – Synteza nanocząstek domieszkowanych metalem odzyskanym z odpadów bateryjnych

Nanocząstki wytwarzano metodą współstrącaniową stosując roztwór po kwaśnym ługowaniu jako źródło domieszki określonego metalu.

W tym celu do pojedynczej syntezy odważano  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  w stosunku molowym 2:1. Syntezę prowadzono dla ilości 540 mg soli Fe(III) i 190 mg soli Fe(II). Do zlewki z chlorkami żelaza (III) dodano wodę destylowaną w ilości 19 ml i gdy rozpuszczano w niej sól Fe(III), dodano sól Fe(II). Dodatkowo, do roztworu dodano roztwór pozostały po kwaśnym ługowaniu proszków bateryjnych zawierający kwasy oraz wylugowane sole w postaci jonów. Roztwór po kwaśnym ługowaniu dodano w ilości 1 ml. Roztwory po kwaśnym ługowaniu posiadały różowy kolor sugerujący obecność m.in. jonów kobaltu. Nanocząstki wytrącano wodą amoniakalną. Analogicznie do wody amoniakalnej testowano współstrącanie wodnym roztworem wodorotlenku sodu lub potasu i otrzymano jednakowe wyniki. W czasie syntezy zmieniano parametry reakcji, m.in. stężenia poszczególnych związków, m.in. zredukowano ilość jonów Fe(II) i dodawano więcej roztworu po kwaśnym ługowaniu, m.in. 180 i 175 mg Fe(II) oraz odpowiednio 1,5 i 2 ml roztworu po kwaśnym ługowaniu. Miało to na celu wbudowanie m.in. kobaltu w miejsce żelaza (II) w strukturze nanocząstek. Przeprowadzono szereg analiz celem sprawdzenia jak zmiana proporcji wpłynie na właściwości fizykochemiczne nanocząstek.

540 mg Fe(III) + 190 mg Fe(II) + 19 ml  $\text{H}_2\text{O}$  + 1 ml roztworu po ługowaniu – synteza 1a

540 mg Fe(III) + 190 mg Fe(II) + 17,5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  + 2,5 ml roztworu po ługowaniu – synteza 1b

540 mg Fe(III) + 190 mg Fe(II) + 15 ml  $\text{H}_2\text{O}$  + 5 ml roztworu po ługowaniu – synteza 1c

540 mg Fe(III) + 180 mg Fe(II) + 19 ml  $\text{H}_2\text{O}$  + 1 ml roztworu po ługowaniu – synteza 2a

540 mg Fe(III) + 180 mg Fe(II) + 17,5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  + 2,5 ml roztworu po ługowaniu – synteza 2b

540 mg Fe(III) + 180 mg Fe(II) + 15 ml  $\text{H}_2\text{O}$  + 5 ml roztworu po ługowaniu – synteza 2c.

Następnie, mieszaninę reakcyjną ogrzewano do temperatury  $75^\circ\text{C}$ , a zlewkę ustawiano na mieszadle magnetycznym i mieszano roztwór z prędkością 1000 rpm. Ilość dodawanego odczynnika alkalicznego kontrolowano, sprawdzając odczyn roztworu – reakcję prowadzono do osiągnięcia pH ok. 10–11, celem strącenia nanocząstek. Powyżej wartości pH 11 nanocząstki ulegają uszkodzeniu przez wytwarzanie amfoterycznego wodorotlenku żelaza i tym samym roztworzenie nanocząstek. Stąd też optymalne do syntezy są warunki w pH 10–11. W trakcie dolewania wody amoniakalnej (lub wodorotlenków sodu lub potasu) za każdym razem obserwowano wytrącanie się nanocząstek.

Wytworzono 8 rodzajów nanocząstek, z wykorzystaniem różnych rodzajów domieszek oraz stosowanych warunków syntezy. Realizacje te zostały podsumowane w Tabeli 2.

Tabela 2. Przykładowe warunki syntezy nanocząstek

Rodzaj roztworu	Numer syntezy	Objętość wody [ml]
Domieszka kwasowa nr 1	1a	1,90
	1b	1,75
	1c	1,50
Domieszka kwasowa nr 2	2a	1,90
	2b	1,75
	2c	1,50

Dane dotyczące rodzaju i ilości użytych próbek zamieszczono w Tabeli 2.

Zlewkę pozostawiano przez kolejne kilkanaście minut na grzaniu, utrzymywano także mieszanie.

Wytworzone nanocząstki płukano w wodzie destylowanej do momentu osiągnięcia odczynu obojętnego nad osadem. Procedura ta miała na celu usunięcie nadmiaru chlorków w roztworze. Następnie, nanocząstki ponownie ściągano na magnes celem dalszego płukania. Dzięki wielokrotnemu płukaniu możliwe było usunięcie soli z roztworu, która powstaje po strącaniu nanocząstek np. NaCl, w przypadku stosowania jako czynnika strącającego NaOH, KCl przy stosowaniu KOH lub NH<sub>4</sub>Cl przy stosowaniu wody amoniakalnej, a także sole takie jak np. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w przypadku stosowania podczas kwasnego ługowania H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**Przykład 2.** Właściwości uzyskanych nanocząstek domieszkowanych metalem.

Nanocząstki tlenku żelaza (II, III), które domieszkowano zarówno metalami, takimi jak kobalt czy mangan, jak również związkami organicznymi, które pozostały w roztworze jako pozostałość po ługowaniu proszku baterijnego – są to m.in. kwasy karboksylowe, przebadano głównie pod kątem określenia ich morfologii oraz składu chemicznego.

Badania wykonane za pomocą Transmisyjnej Mikroskopii Elektronowej, Skaningowej Mikroskopii Elektronowej, oraz Rentgenowskiej Spektroskopii Fotoelektronów. Techniki te służyły do sprawdzenia, jakie nanocząstki zostały wytworzone, ale także jakie związki wraz z określeniem ich ilości zostały wbudowane w strukturę SPIONów.

Związki chemiczne będące dodatkiem służącym domieszkowaniu nanocząstek poddano pogładowym badaniom UV–vis w celu określenia ubytku związków pochodzenia z kwaśnego ługowania w roztworze po syntezie. Widma UV–vis dla domieszki 1 zostały przedstawione na Fig. 1. Widoczne są złożone pasma w zakresie ok. 400–600 nm, a ok. 300 nm pojawia się intensywne pasmo wychodzące poza zakres aparaturowy – krzywa niebieska. Po syntezie sygnał dla tego roztworu zmienia się i nie ma widocznych pasm.

Na Fig. 2 przedstawiono widmo UV–vis roztworu z domieszką 2. Zarejestrowano dodatkowe niewielkie pasma w zakresie 350–420 nm oraz 620–700 nm. Badania potwierdzają, że związki chemiczne zawarte w roztworze wyjściowym do syntezy nanocząstek zostały wbudowane w ich strukturę – krzywa czerwona.

Próbki wytworzonych nanocząstek z różną ilością obydwu rodzajów domieszek przebadano za pomocą Transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) w celu zmierzenia wielkości otrzymanych SPIONów oraz zbadania ich kształtu.

Na Fig. 3 przedstawiono obraz TEM nanocząstek z syntezy 1a (Fig. 3A) oraz obraz TEM nanocząstek z syntezy 1b (Fig. 3B).

Uzyskane nanocząstki w syntezach 1a oraz 1b mają kształt kulisty, cechuje je skłonność do agregacji. Można również zauważyć, że otrzymane SPIONy osiągają niewielkie rozmiary.

Na Fig. 4 przedstawiono obraz TEM dla próbki z syntezy 1c.

Wytworzone w tej syntezie nanocząstki osiągają jeszcze mniejsze rozmiary niż w poprzednich próbkach. Ponadto, uzyskane nanocząstki mają większą zdolność do agregacji w porównaniu z poprzednimi syntezami. Przyczyną tak różnej wielkości uzyskanych produktów jest ilość dodawanej domieszki. W syntezie, w której dodawanego roztworu po ługowaniu baterii jest najwięcej, w strukturę cząstek wbudowało się najwięcej związków pochodzących z domieszki. To w znaczący sposób wpływa na strukturę uzyskanych cząstek.

Na Fig. 5 przedstawiono obraz TEM nanocząstek z syntezy 2a (Fig. 5A) oraz obraz TEM nanocząstek z syntezy 2b (Fig. 5B).

Podobnie jak w przypadku syntezy 1 można dostrzec, że otrzymane ziarna są regularnej wielkości oraz zbliżonego, kulistego kształtu. Otrzymane nanocząstki zbierają się w większe agregaty i tak jak w syntezie pierwszej odznaczają się niewielkimi rozmiarami.

W syntezie 2b można zaobserwować zmniejszenie się rozmiaru nanocząstek w porównaniu z syntezą 2a. Przyczyną jest większa ilość substancji, w tym związków organicznych, która wbudowuje się w strukturę SPIONów.

Na Fig. 6 przedstawiono obraz TEM dla próbki z syntezy 2c.

Podobnie jak w przypadku syntezy 1c, dla największego stężenia można zaobserwować, że wytworzone cząstki są najmniejsze i najmocniej agregują. Ponadto, w tak wysokim stężeniu domieszki nr 2 zawierającej duże ilości kwasów organicznych można zauważyć na obrazie pewne fragmenty, w których próbka zawiera rozciągnięte elementy. Ich kształt jest nietypowy i nieregularny, w przeciwieństwie do kulistego kształtu SPIONów, przez co można wnioskować, że są to przyłączone związki organiczne,

zawierające różne grupy funkcyjne. Tak samo jak dla syntezy 1c, dla tej próbki nie dało się uzyskać histogramu, co wynika z niewielkich rozmiarów wytworzonych cząstek. Można jednak porównując obrazy tej syntezy oraz syntez 2a i 2b stwierdzić, że uzyskane SPIONy odznaczają się zdecydowanie mniejszym rozmiarem. Badania TEM pozwoliły zbadać morfologię wytwarzanych nanocząstek. Potwierdziły, że cząstki uzyskiwane metodą współstrąceniową cechują się monodispersyjnością oraz można uzyskać produkt o niewielkich rozmiarach. Zauważono zależność między ilością dodawanej domieszki, a różnicą wielkości otrzymywanych SPIONów. Komplementarnie do Transmisyjnej Mikroskopii Elektronowej, próbki poddano analizie Skaningową Mikroskopią Elektronową (SEM) celem wyłonienia potencjalnych „aftektów” i sprawdzenia jakościowego otrzymanych nanocząstek.

Wytworzone nanocząstki z różną ilością i rodzajem dodawanego odpadu zostały przebadane skaningowym mikroskopem elektronowym – SEM. Dzięki tej technice można poznać topografię otrzymanych struktur i zbadać powierzchnię analizowanej próbki, co pozwala na zweryfikowanie, czy udało się wbudować w strukturę SPIONów inne metale czy związki organiczne.

#### SYNTEZA 1

Na Fig. 7 przedstawiono obraz SEM dla próbki 1a.

Na obrazie SEM tej próbki można zauważyć, jak bardzo agregują nanocząstki tlenku żelaza. Ich rozmiary są małe, a powierzchnia próbki jest jednorodna. Nie da się wyróżnić fragmentów, które mogą pochodzić z domieszki, co może świadczyć o niewielkiej ilości, która wbudowała się w strukturę SEM, przez co jej powierzchnia nie jest zmieniona poprzez przyłączenie się struktur o innych rozmiarach.

Na Fig. 8 przedstawiono obraz SEM dla próbki 1b. Podobnie jak w przypadku próbki 1a otrzymane nanocząstki tworzą zwartą i jednorodną powierzchnię. Są mocno zagregowane i trudno rozróżnić pojedyncze indywidua. Ponadto ich rozmiar również się zmniejszył, przez co dostrzeżenie pojedynczej nanocząstki jest bardzo utrudnione.

Na Fig. 9 przedstawiono obraz SEM dla próbki 1c. W syntezie, w której dodano najwięcej odpadu nr 1 można zauważyć zmianę powierzchni w stosunku do syntez 1a oraz 1b. Również dostrzegalne są oprócz większego aglomeratu kilka mniejszych, ale również ich rozmiar nie jest mały – ich wielkość to około 1  $\mu\text{m}$ . Taki rozmiar może wskazywać na przyłączanie się związków organicznych obecnych w dodawanej domieszce. Również struktura większego aglomeratu zdaje się być niejednorodna, na powierzchni widać różne wystające fragmenty cząstek. W tej syntezie uzyskano nanocząstki z największą ilością wbudowanych domieszek, co pokrywa się z obrazem SEM.

#### SYNTEZA 2

Na Fig. 10 przedstawiono obraz SEM dla próbki 2a. Dla próbki z najmniejszą ilością domieszki nr 2 można zaobserwować, że uzyskany obraz SEM jest podobny do obrazu SEM próbki 1a. Świadczy to o niewielkiej ilości wbudowanych związków pochodzących z domieszki w strukturę SPIONów, przez co obrazy nanocząstek z dwóch różnych syntez są zbliżone do siebie. Uzyskane SPIONy osiągają niewielkie rozmiary, na powierzchni nie da się wyróżnić elementów wbudowanych w strukturę cząstek tlenku żelaza.

Na Fig. 11 przedstawiono obraz SEM dla próbki 2b. Dla próbki 2b można zauważyć niejednorodności w strukturze cząstek. Ponownie oprócz większego aglomeratu można zauważyć pomniejsze, jednak wciąż mają one wielkość około 200 nm. Tak duża aglomeracja uniemożliwia mierzenie czy też rozróżnianie pojedynczych nanocząstek. Można zaobserwować, że struktura jest odmienna od tej z syntezy 2a, widać fragmenty, które dobudowały się do struktury SPIONów, co może wskazywać na pojawienie się związków organicznych w ich budowie.

Na Fig. 12 przedstawiono obraz SEM dla próbki 2c. W próbce, w której domieszki było najwięcej, można zauważyć kilka aglomeratów różnej wielkości. Ich struktura nie jest jednorodna, widać wydłużone fragmenty, które mogą pochodzić od przyłączonego łańcucha np. związku organicznego. Nie można rozpoznać pojedynczych SPIONów. Topografia tej próbki, wygląda na bardziej złożoną, niż obrazy syntez z mniejszą ilością domieszki, co wskazuje na wzrost przyłączenia się innych elementów w wytwarzane cząstki. Jak można zauważyć, obrazy SEM pozwalają na poznanie powierzchni wytworzonych cząstek. Można zaobserwować różnice między kolejnymi syntezami, dzięki czemu wyciągnięto wniosek, że większe stężenie domieszki wpływa bardziej na wytwarzane cząstki, co przekłada się na zauważalne różnice w strukturze wytwarzanych SPIONów.

Domieszkowanie próbek potwierdzono za pomocą spektroskopii fotoelektronów, dzięki której możliwe było dokładne określenie grup funkcyjnych w wytworzonych materiałach oraz na ich powierzchni celem dobrania odpowiedniego stabilizatora.

**Przykład 3.** Wytwarzanie cieczy magnetoreologicznej.

W celu wytworzenia cieczy magnetoreologicznej nanocząstki uzyskane zgodnie z przykładem 1 zmieszano z olejem silikonowym i pozostawiono na mieszadle mechanicznym na 2 h w celu jednorodnego rozproszania nanocząstek po lepkiem medium. Następnie dodano czynnika pełniącego funkcję łącznika nanocząstek z olejem. Nanocząstki są hydrofilowe, podczas gdy olej jest hydrofobowy. Dlatego też konieczne było oplaśczenie nanocząstek, dzięki czemu mogą oddziaływać z olejem i zostać jednorodnie rozproszone po cieczy. Stabilizatorem były kolejno sprawdzane oleiloamina, chlorek adyipoilu, kwas oleinowy, kwas sebakoilu lub kwas palmitynowy lub ich mieszaniny. Po dodaniu stabilizatora pełniącego funkcję w ilości 2–10% masowo względem nanocząstek pozostawiono zawiesinę na mieszaniu na 48 h.

Przykładowe składy różnych wariantów cieczy magnetoreologicznej według wynalazku przedstawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Przykładowe składy cieczy magnetoreologicznej według wynalazku

Ilość domieszkowanych nanocząstek względem oleju	Stabilizator (2-10% względem suchej masy nanocząstek)	Olej
55% objętościowo	Oleiloamina	Olej silikonowy
60% objętościowo	Kwas oleinowy	
65% objętościowo	Chlorek adyipoilu	Olej mineralny
70% objętościowo	Chlorek sebakoilu	
75% objętościowo	Chlorek adyipoilu + chlorek sebakoilu (1:1)	
	Oleiloamina + kwas oleinowy (1:1)	
	Kwas palmitynowy	

**Przykład 4.** Właściwości uzyskanej cieczy magnetoreologicznej.

Ciecze magnetoreologiczne uzyskane zgodnie z wynalazkiem (patrz przykład 3 powyżej) poddano kolejnym badaniom celem sprawdzenia jak ich lepkość zmienia się w zależności od natężenia przyłożonego pola magnetycznego. Badanie prowadzono w wiskozymetrze rotacyjnym bez pola i w obecności pola generowanego przez elektromagnes. W badaniu tym ciecz umieszczona jest pomiędzy dwoma współosiowymi cylindrami: cylindrem zewnętrznym i obracającym się względem niego cylindrem wewnętrznym, a dookoła cylindrów znajduje się cewka indukcyjna i generowane jest pole magnetyczne.

Na Fig. 13 przedstawiona została zależność lepkości cieczy od szybkości ścinania bez pola magnetycznego (czarna krzywa) oraz w obecności pola magnetycznego (czerwona krzywa). Obserwowana zależność lepkości od szybkości ścinania jest eksponentyjna. Jak można zauważyć wraz ze wzrostem wielkości pola magnetycznego lepkość cieczy rośnie.

Następnie sprawdzono jak zachowuje się ciecz MR w funkcji przyłożonych naprężeń. Jak można zauważyć na Fig. 14, na której przedstawiono zależność zmiany naprężeń w zależności od szybkości ścinania, wraz ze zmianą prędkości ścinania zmieniają się naprężenia wewnątrz cieczy MR. Krzywa czerwona przedstawia ciecz MR w polu magnetycznym rzędu 100 mT, podobnie jak dla Fig. 13. Powyżej szybkości ścinania 20 [1/s] naprężenie ścinające rośnie liniowo.

Uzyskane wyniki pomiarów potwierdzają korzystne właściwości cieczy magnetoreologicznej według wynalazku, bowiem uzyskuje ona większą lepkość (twardnieje) pod wpływem przyłożonego pola magnetycznego oraz podczas napierającej na nią siły, np. ciśnienia. Ciecz ulega ścinaniu przy wzroście prędkości oddziaływania na tę ciecz.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Dodatek ferromagnetyczny do cieczy magnetoreologicznej, **znamienny tym**, że stanowi nanocząstki o rozdrobnieniu  $D_{50} = 0,01\text{--}30\ \mu\text{m}$ , składające się z tlenku żelaza (II, III) domieszkowanego metalem wybranym spośród: Co, Mn, Zn, Cr i Ni, w ilości od 0,5 do 15% wag.
2. Dodatek ferromagnetyczny według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nanocząstki są dodatkowo pokryte środkiem przeciwdziałającym sedymentacji wybranym spośród: oleiloaminy, kwasu oleinowego, kwasu sebakoiłu lub kwasu palmitynowego, lub ich mieszaniną.
3. Sposób otrzymywania dodatku ferromagnetycznego do cieczy magnetoreologicznej, określonego w zastrz. 1–2, **znamienny tym**, że:
  - a) prowadzi się kwaśne ługowanie stałych odpadów bateryjnych nieorganicznymi kwasami lub kwasami organicznymi, ich mieszaninami lub innymi reduktorami takimi jak  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,
  - b) uzyskany w etapie a) roztwór soli metali kontaktuje się z roztworem zawierającym  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , korzystnie w stosunku molowym 2:1, a następnie wytrąca się nanocząstki tlenku żelaza (II, III) domieszkowanego metalem wybranym spośród: Co, Mn, Zn, Cr i Ni w ilości od 0,5% do 15% objętościowych, alkalizując środowisko reakcji w zakresie pH 10–11, przy czym reakcję prowadzi się w obecności dodatku wybranego spośród: kwasów organicznych, amin oraz chlorków organicznych, korzystnie w temperaturze 22–150°C.
  - c) oddziela się uzyskane w etapie b) nanocząstki i przepłukuje wodą do uzyskania odczynu obojętnego i rozpuszczalnikiem organicznym, zwłaszcza acetonem, do oczyszczenia produktu z soli.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że w etapie a) ługowanie prowadzi się za pomocą kwasów nieorganicznych, zwłaszcza kwasu siarkowego (VI) oraz ewentualnie kwasów organicznych, zwłaszcza mrówkowego, octowego, glutarowego lub cytrynowego, korzystnie w obecności reduktora, zwłaszcza  $\text{H}_2\text{O}_2$ , albo kwasów organicznych bez obecności kwasów nieorganicznych, korzystnie z reduktorem.
5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że w etapie b) kwasem organicznym jest kwas oleinowy, aminą oleiloamina, a chlorkiem organicznym chlorek adypoilu.
6. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że w etapie b) reakcję prowadzi się przez okres 5–30 minut.
7. Ciecz magnetoreologiczna, zawierająca jako fazę ciągłą olej silikonowy oraz jako fazę rozproszoną dodatek ferromagnetyczny pokryty środkiem przeciwdziałającym sedymentacji, **znamienna tym**, że dodatek ferromagnetyczny stanowią nanocząstki o rozdrobnieniu  $D_{50} = 0,01\text{--}30\ \mu\text{m}$ , składające się z tlenku żelaza (II, III) domieszkowanego metalem wybranym spośród: Co, Mn, Zn, Cr i Ni, w ilości od 0,5 do 15% wag.
8. Ciecz magnetoreologiczna według zastrz. 7, **znamienna tym**, że jako środek przeciwdziałający sedymentacji zawiera: oleiloaminę, kwas oleinowy, kwas sebakoiłu lub kwas palmitynowy, lub ich mieszaniny.
9. Sposób otrzymywania cieczy magnetoreologicznej określonej w zastrz. 7–8, **znamienny tym**, że:
  - a) dodatek ferromagnetyczny do cieczy magnetoreologicznej, stanowiący nanocząstki o rozdrobnieniu  $D_{50} = 0,01\text{--}30\ \mu\text{m}$ , składające się z tlenku żelaza (II, III) domieszkowanego metalem wybranym spośród: Co, Mn, Zn, Cr i Ni, w ilości od 0,5 do 10% wag., miesza się z olejem silikonowym, korzystnie stosując ilość nanocząstek odpowiadającą 55–75% objętości uzyskiwanej zawiesiny,
  - b) do uzyskanej w etapie a) zawiesiny dodaje się środek przeciwdziałający sedymentacji, wybrany z grupy zawierającej: oleiloaminę, chlorek adypoilu, kwas oleinowy, kwas sebakoiłu, kwas palmitynowy lub ich mieszaniny,
  - c) uzyskaną w etapie b) kompozycję miesza się do uzyskania jednorodnej mieszaniny.
10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że etap c) prowadzi się na mieszadle mechanicznym przy obrotach 200–200 rpm przez 1–72 godziny w temperaturze 22–150°C, a po ogrzewaniu miesza się aż do ochłodzenia cieczy do temperatury pokojowej.

## Rysunki

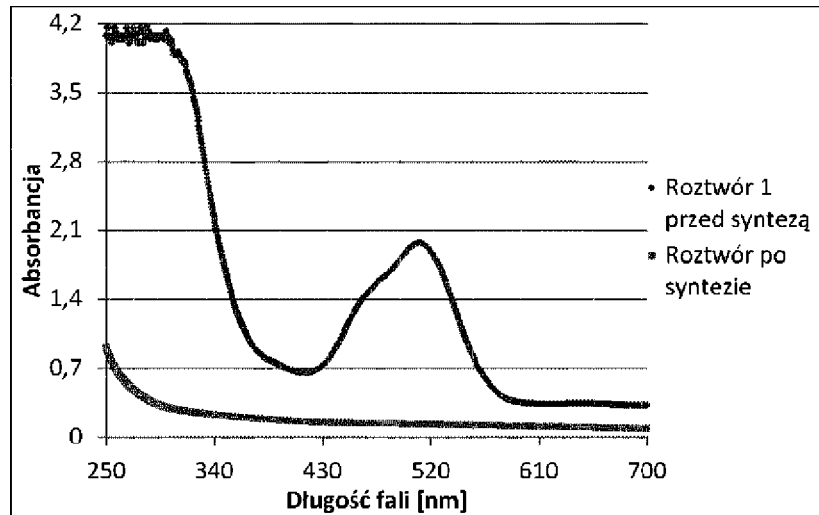


Fig. 1

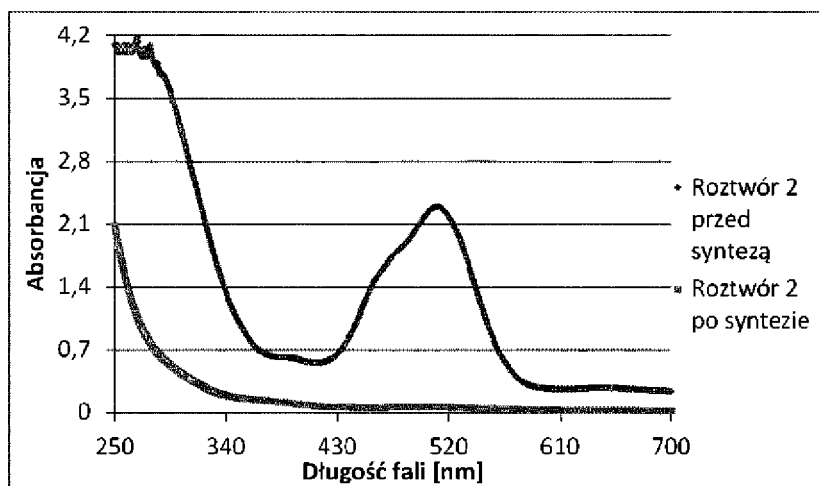


Fig. 2

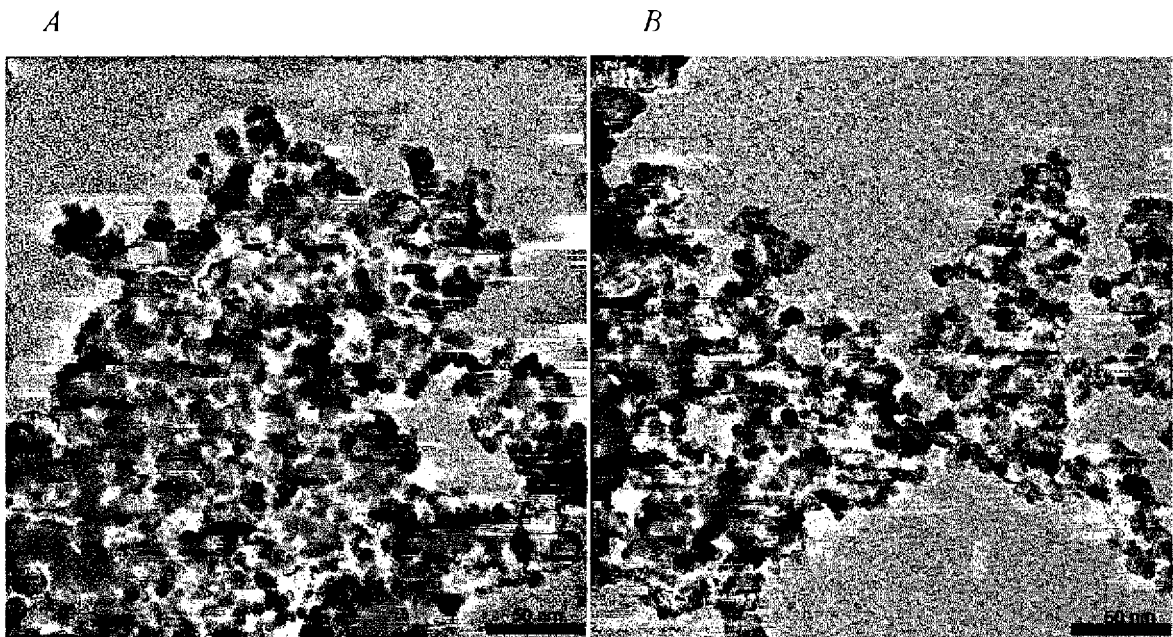


Fig. 3

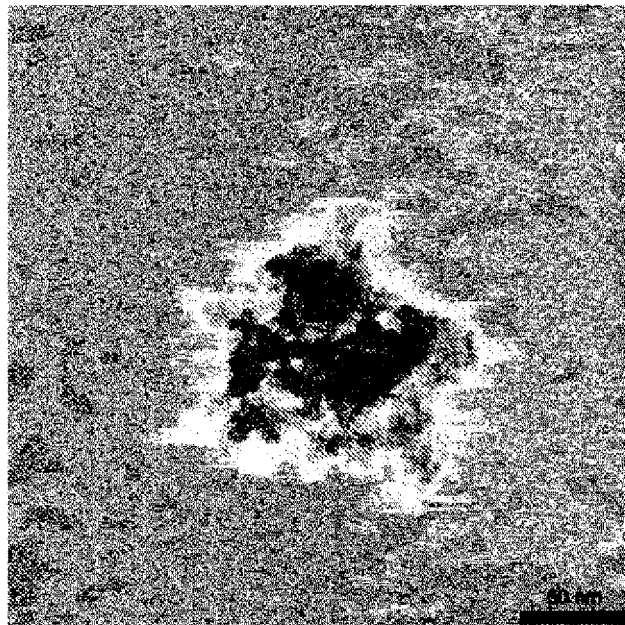


Fig. 4

A

B

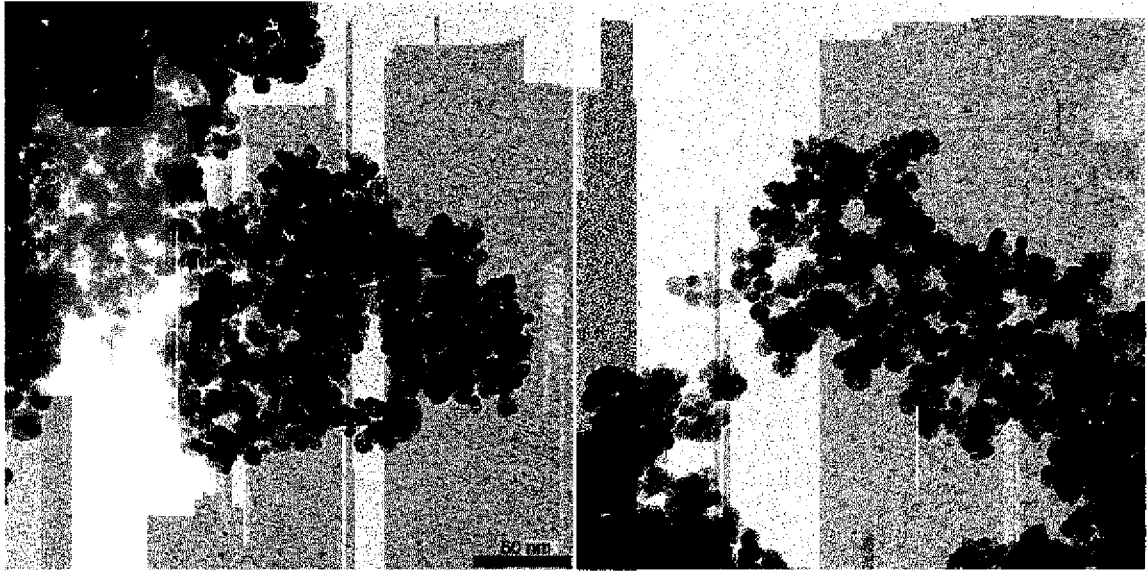


Fig. 5



Fig. 6

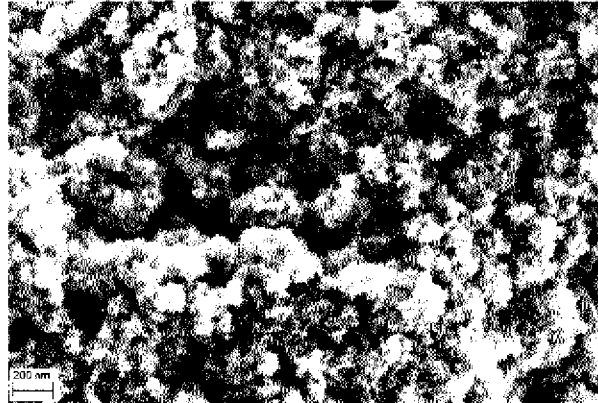


Fig. 7

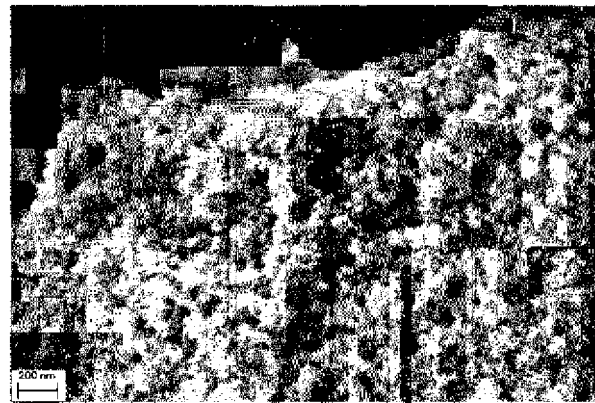


Fig. 8

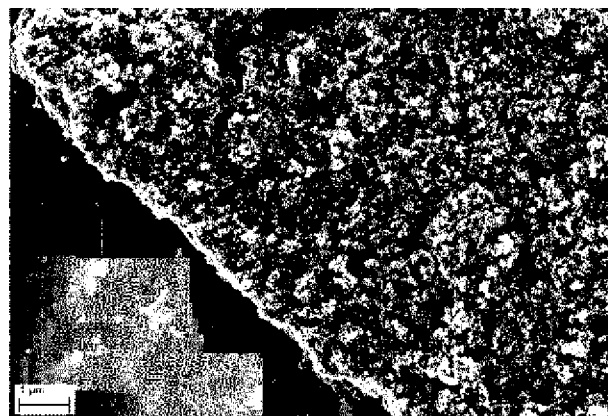


Fig. 9

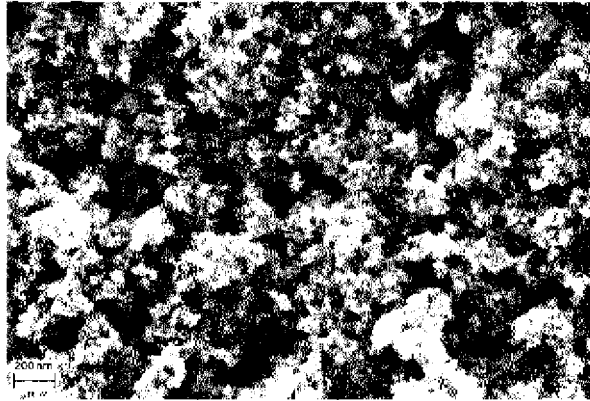


Fig. 10

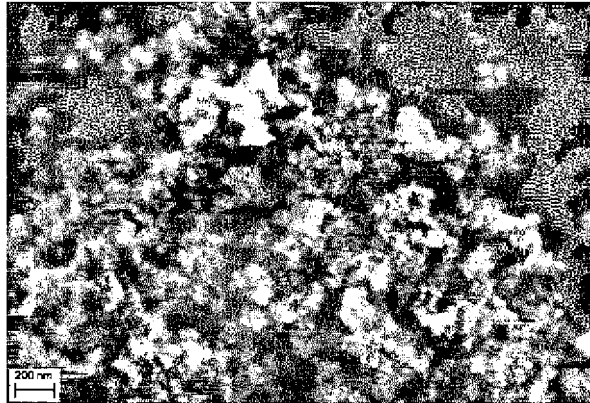


Fig. 11

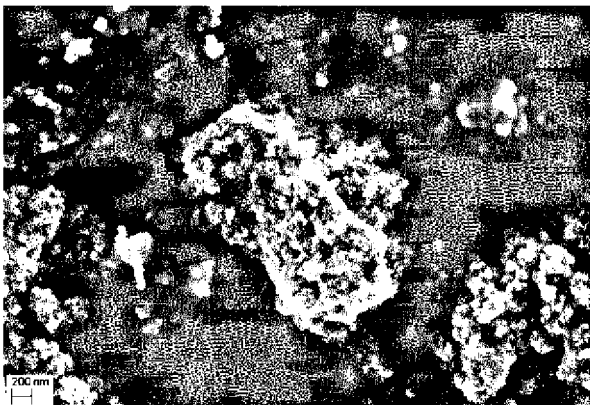


Fig. 12

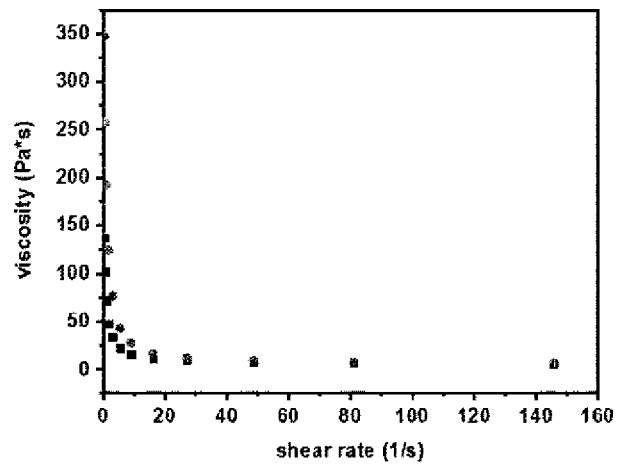


Fig. 13

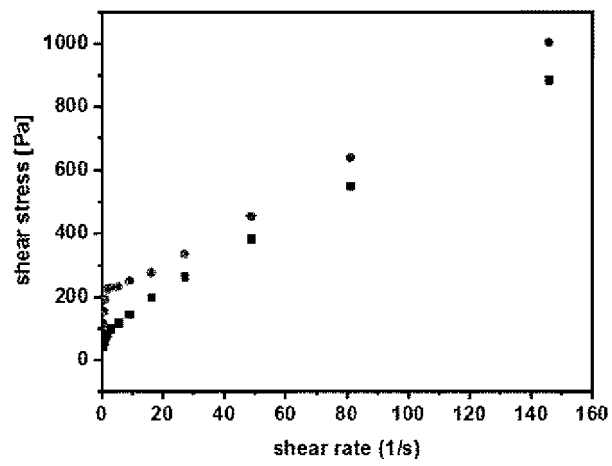


Fig. 14