

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 441075 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku

(z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **441075**

(22) Data zgłoszenia: **2022.04.30**

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

(51) MKP:

C10M 125/10 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

(71) Zgłaszający:

**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):

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

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Rafał Witek, Wrocław, PL

(54) Tytuł:

Ciecz magnetoreologiczna na bazie tlenków metali oraz sposób jej otrzymywania

(57) Skróć opisu:

Przedmiotem zgłoszenia 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 $D_{50} = 0,01 - 30 \mu m$ 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. Zgłoszenie obejmuje ponadto, sposób otrzymywania dodatku ferromagnetycznego do cieczy magnetoreologicznej oraz sposób otrzymywania cieczy magnetoreologicznej.

Ciecz magnetoreologiczna na bazie tlenków metali oraz sposób jej otrzymywania

Przedmiotem wynalazku jest 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 patencie PL217539 ujawniono ciecz magnetoreologiczną przeznaczoną do stosowania w aktywnych elementach układów mechanicznych, takich jak sprzęgła, hamulce i tłumiki pozwalająca na adaptacyjną zmianę charakterystyki pracy tych urządzeń i dostosowanie jej do chwilowych obciążeń. Lepkość początkowa cieczy według wynalazku 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 patencie ciecz magnetoreologiczna zawiera żelazo karbonylkowe o rozdrobnieniu $D_{50} = 0,1 - 30 \mu\text{m}$ w ilości od 70 do 95% wagowych cieczy oraz dodatki przeciwdziałające sedymentacji. Jako dodatki przeciwdziałające sedymentacji zawiera: hydrofobową i/lub hydrofilową krzemionkę koloidalną o rozdrobnieniu $D_{50} = 0,005 - 0,05 \mu\text{m}$ i powierzchni właściwej od 100 do 400 m²/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 patentu PL217540 znana jest ciecz magnetoreologiczna, która zawiera żelazo karbonylkowe o rozdrobnieniu $D_{50} = 0,1 - 30 \mu\text{m}$ w ilości od 70 do 85% wagowych oraz dodatki przeciwdziałające sedymentacji. Jako dodatki przeciwdziałające sedymentacji zawiera: hydrofobową i/lub hydrofilową krzemionkę koloidalną o rozdrobnieniu $D_{50} = 0,005 - 0,05 \mu\text{m}$ i powierzchni właściwej od 100 do 400 m²/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

do 5 procent wagowych. Opisana w tym patencie 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%.

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 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 $D_{50} = 0,01 - 30 \mu\text{m}$ składające się z tlenku żelaza (II, III) domieszkowanego metalem lub kilkoma metalami wybranymi spośród: Co, Mn, Zn, Cr i Ni w ilości od 0,5 do 15 % wag.

Korzystnie, jako środek przeciwdziałający sedymentacji zawiera: chlorek adyloilu, oleiloaminę, kwas oleinowy, kwas sebakoilu lub kwas palmitynowy lub ich mieszaniny.

Kolejnym przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania dodatku ferromagnetycznego do cieczy magnetoreologicznego charakteryzujący się tym, że:

- a) prowadzi się kwaśne ługowanie stałych odpadów bateryjnych kwasami nieorganicznymi lub kwasami organicznymi, ich mieszaninami lub z dodatkiem reduktorów takich jak H_2O_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 i/lub 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 np. acetonem celem szybszego oczyszczenia produktu z soli pozostałej po reakcji wytwarzania stałego produktu.

Korzystnie, w etapie a) ługowanie prowadzi się za pomocą nieorganicznych kwasów tj. kwas siarkowy VI oraz kwasów organicznych np. mrówkowym, octowym, glutarowym, cytrynowym bez oraz w obecności reduktora H_2O_2 .

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

Korzystnie, w etapie b) reakcję prowadzi się przez około 5-30 minut. Dopuszczalne jest jednak odpowiednie skrócenie lub wydłużenie czasu syntezy.

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

- a) dodatek ferromagnetyczny stanowiący nanocząstki o rozdrobnieniu $D_{50} = 0,01 - 30 \mu m$ składające się z tlenku żelaza (II, III) domieszkowanego metalem wybranym spośród: Co, Mn Cr, Zn i Ni w ilości od 0,5 do 10% wag., korzystnie otrzymany sposobem określonym w zastrz. 3-4, miesza się z olejem silikonowym, korzystnie w stosunku 55-75% obj.,
- 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, w etap c) prowadzi się na mieszadło mechanicznym w 200-1200 rpm przez 1-72 godziny w temperaturze 22-150°C, a po ogrzewaniu miesza się aż do ochłodzenia cieczy do temperatury pokojowej.

Korzystnie, na jako źródło domieszki stosuje się roztwory zawierające kwasy organiczne.

Przykład 1. Otrzymywanie składników fazy stałej zawartej w cieczy magnetoreologicznej – wytwarzanie nanocząstek domieszkowanych metalem

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 (perhydrolu; próba nr 1) lub 5 g kwasu glutarowego (próba nr 2) lub połączenia dwóch 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 współstrąceniową 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, następnie 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. redukowano 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 wbudowaniu 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 H₂O + 1 ml roztworu po ługowaniu – synteza 1a

540 mg Fe(III) + 190 mg Fe(II) + 17,5 ml H₂O + 2,5 ml roztworu po ługowaniu – synteza 1b

540 mg Fe(III) + 190 mg Fe(II) + 15 ml H₂O + 5 ml roztworu po ługowaniu – synteza 1c

540 mg Fe(III) + 180 mg Fe(II) + 19 ml H₂O + 1 ml roztworu po ługowaniu – synteza 2a

540 mg Fe(III) + 180 mg Fe(II) + 17,5 ml H₂O + 2,5 ml roztworu po ługowaniu – synteza 2b

540 mg Fe(III) + 180 mg Fe(II) + 15 ml H₂O + 5 ml roztworu po ługowaniu – synteza 2c

Następnie, mieszaninę reakcyjną ogrzewano do temperatury 75°C, a zlewkę ustawiano na mieszadle magnetycznym i mieszano roztwór z prędkością 1000 rpm. Ilość dodawanego odczynnika alkalinizującego 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 rozтворzenia 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_4Cl przy stosowaniu wody amoniakalnej, a także sole takie jak np. Na_2SO_4 w przypadku stosowania podczas kwaśnego ługowania H_2SO_4

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 bateryjnego – 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 zostały UV–vis dla domieszki 1 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 współstrącaniową 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 Skaninową 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 μm . 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 mieszano z olejem silikonowym i pozostawiono na mieszadle mechanicznym na 2 h w celu jednorodnego rozprowadzenia nanocząstek po lepkim medium. Następnie dodano czynnika pełniącego funkcję łącznika nanocząstek z olejem. Nanocząstki są hydrofilowe, podczas gdy olej jest hydrofobowy. Dlatego też konieczne było opłaszczenie nanocząstek, dzięki czemu mogą oddziaływać z olejem i zostać jednorodnie rozprowadzone po cieczy. Stabilizatorem były kolejno sprawdzane oleiloamina, chlorek adypoilu, kwas oleinowy, kwas sebakoiłu lub kwas palmitynowy lub ich mieszaniny. Po dodaniu stabilizatora pełniącego funkcję w ilości 2-10% masowo względem nanocząstek pozostawiono zawiesinę na mieszanii 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 Olej mineralny
60% objętościowo	Kwas oleinowy	
65% objętościowo	Chlorek adypoilu	
70% objętościowo	Chlorek sebakoylu	
75% objętościowo	Chlorek adypoilu + chlorek sebakoylu (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 umieszcza się 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. 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 $D_{50} = 0,01 - 30 \mu\text{m}$ 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. Ciecz magnetoreologiczna według zastrz. 1, znamienna tym, że jako środek przeciwdziałający sedymentacji zawiera: oleiloaminę, kwas oleinowy, kwas sebakoilu lub kwas palmitynowy lub ich mieszaniny.
3. Sposób otrzymywania dodatku ferromagnetycznego do cieczy magnetoreologicznej, znamienny tym, że:
 - a) prowadzi się kwaśne ługowanie stałych odpadów bateryjnych nieorganicznymi kwasami lub kwasami organicznymi, ich mieszaninami lub innymi reduktorami takimi jak H_2O_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 np. acetonem celem szybszego oczyszczenia produktu z soli.
4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że w etapie a) ługowanie prowadzi się za pomocą kwasów nieorganicznych tj. kwas siarkowy VI oraz kwasów organicznych np. mrówkowym, octowym, glutarowym, cytrynowym bez oraz w obecności reduktora H_2O_2 lub kwasów organicznych bez obecności kwasów nieorganicznych z lub bez innych reduktorów).
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 około 5-30 minut.

7. Sposób otrzymywania cieczy magnetoreologicznej, znamienny tym, że:

a) dodatek ferromagnetyczny stanowiący nanocząstki o rozdrobnieniu $D_{50} = 0,01 - 30 \mu\text{m}$ składające się z tlenku żelaza (II, III) domieszkowanego metalem wybranym spośród: Co, Mn, Zn, Cr i Ni w ilości od 0,5 do 10% wag., korzystnie otrzymany sposobem określonym w zastrz. 3-4, miesza się z olejem silikonowym, korzystnie w stosunku 55-75% obj.,

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.

8. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że w etap c) prowadzi się na mieszadło mechanicznym w 200-1200 rpm przez 1-72 godziny w temperaturze 22-150°C, a po ogrzewaniu miesza się aż do ochłodzenia cieczy do temperatury pokojowej.

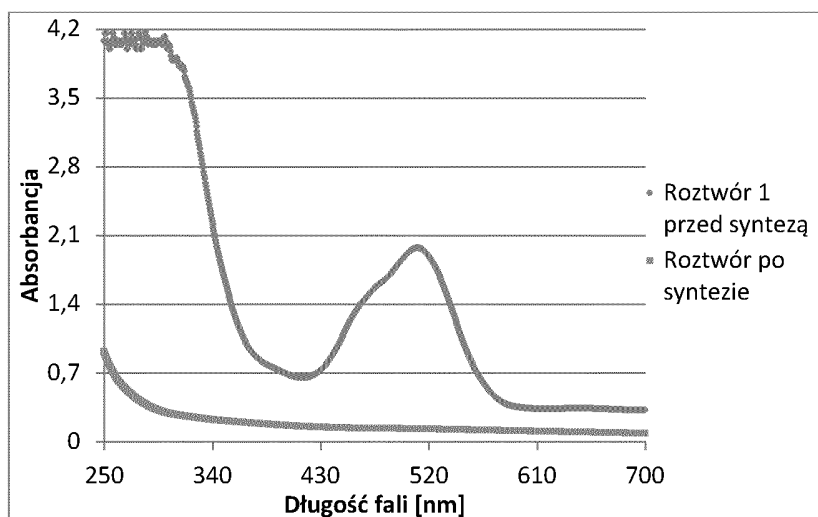


Fig. 1

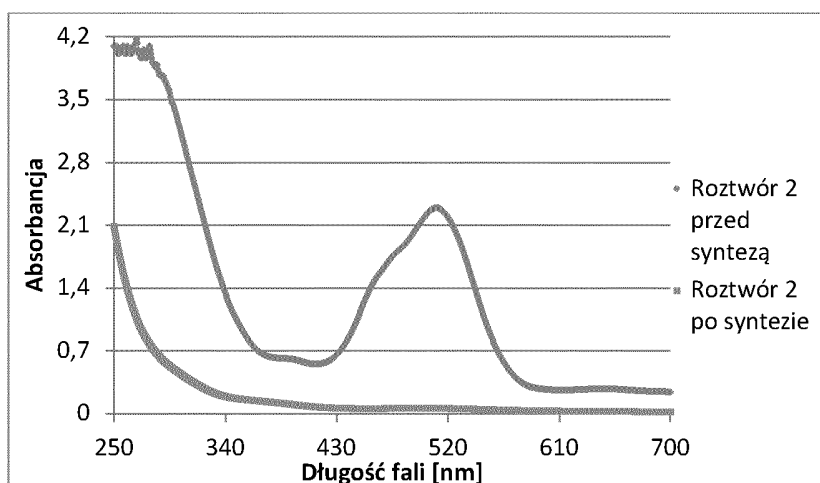


Fig. 2

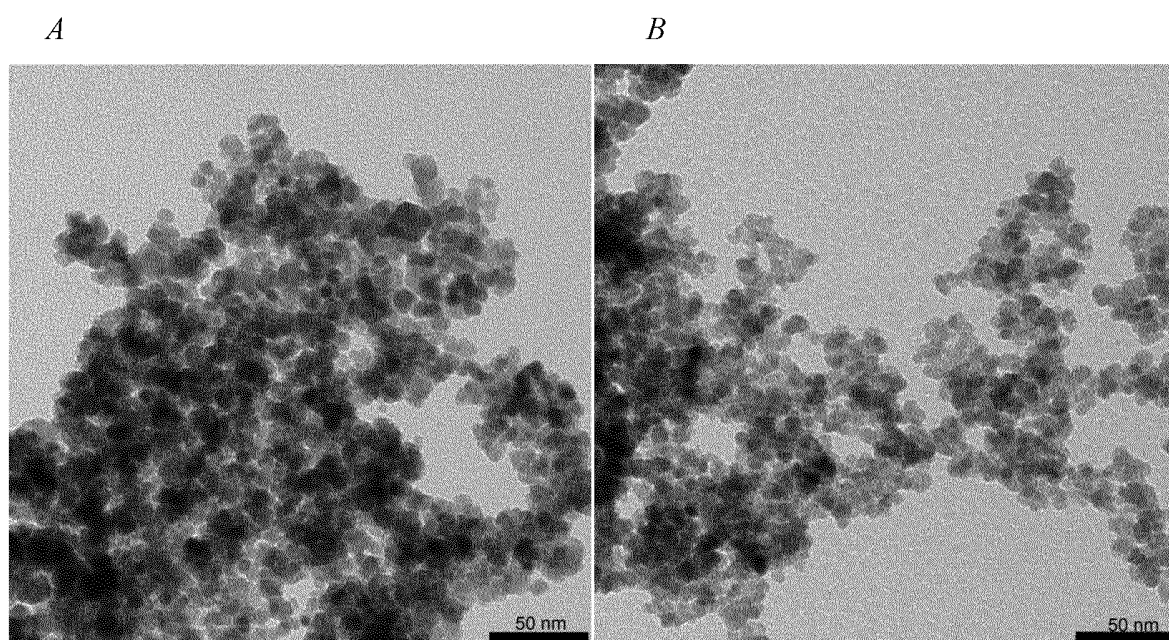


Fig. 3

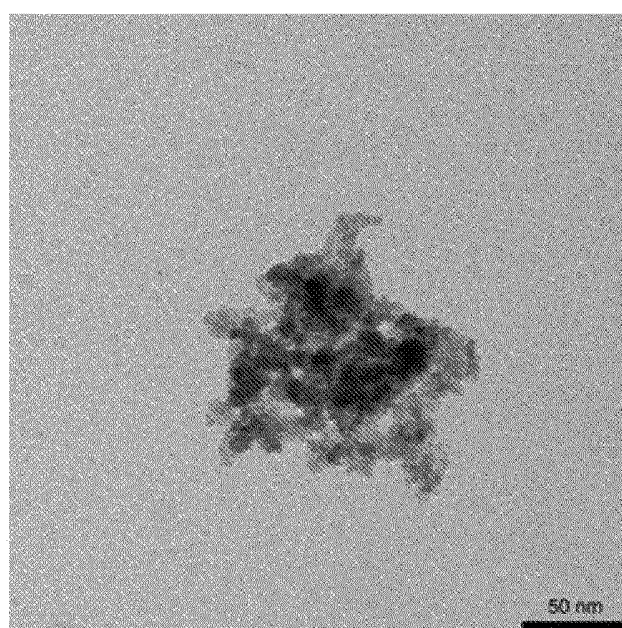
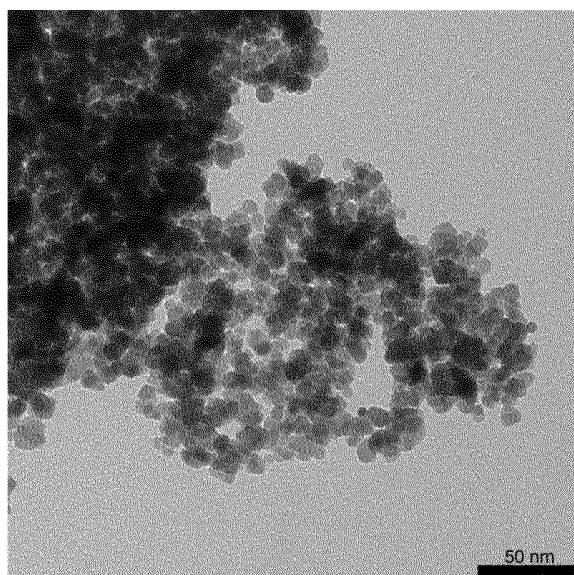


Fig. 4

A



B

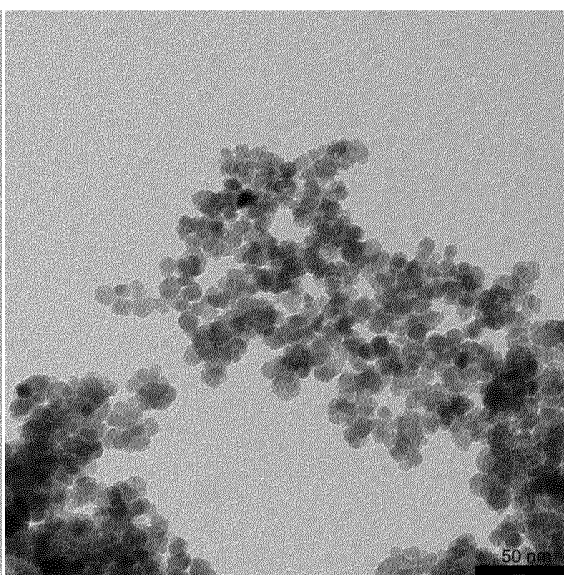


Fig. 5

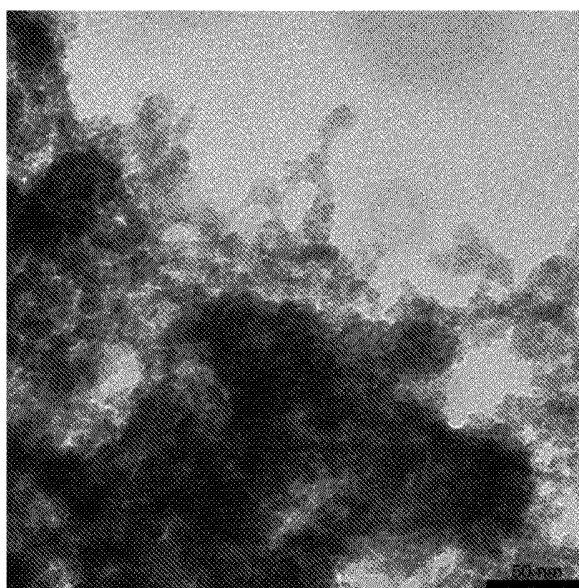


Fig. 6

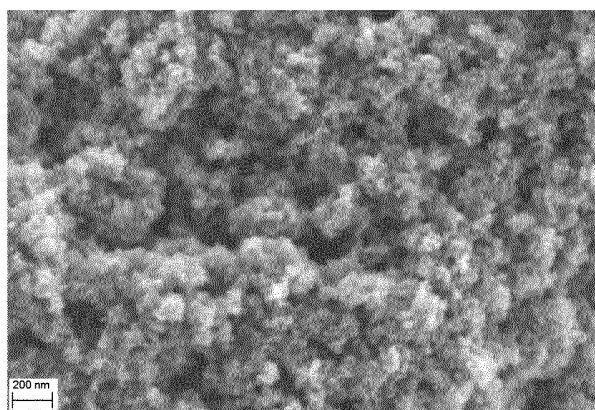


Fig. 7

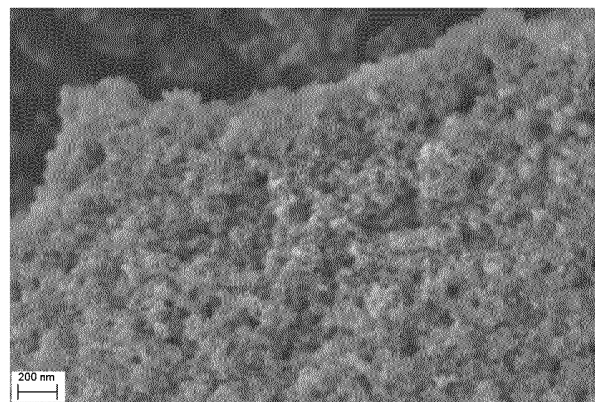


Fig. 8

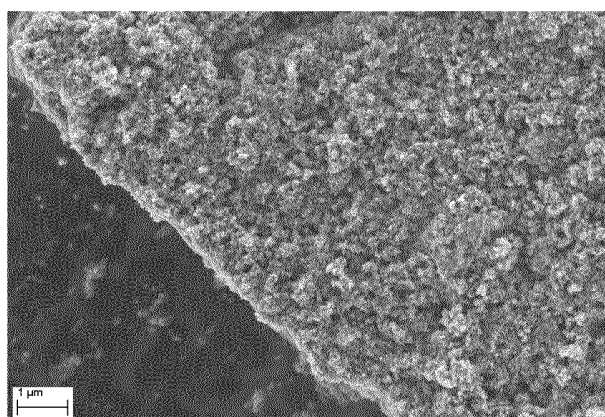


Fig. 9

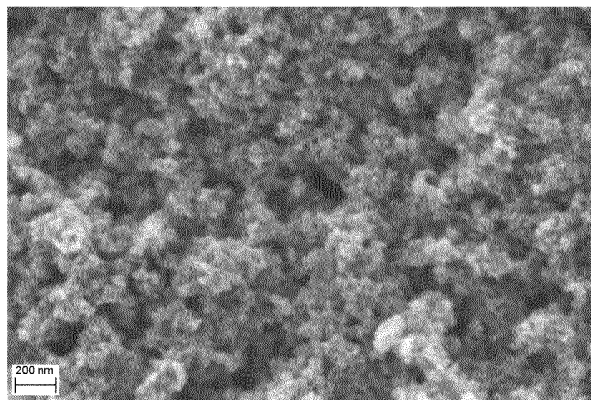


Fig. 10

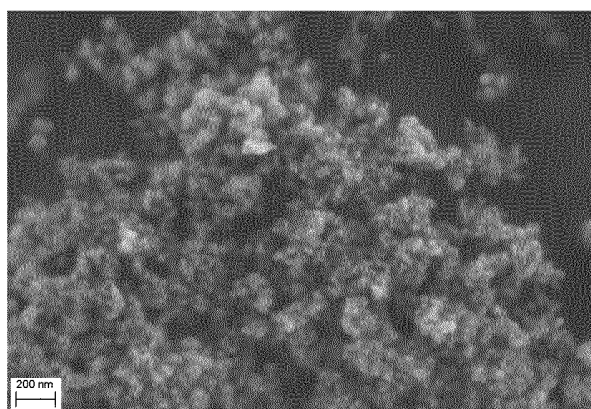


Fig. 11

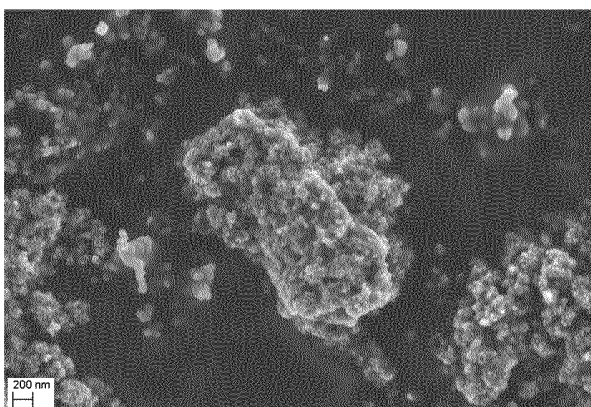


Fig. 12

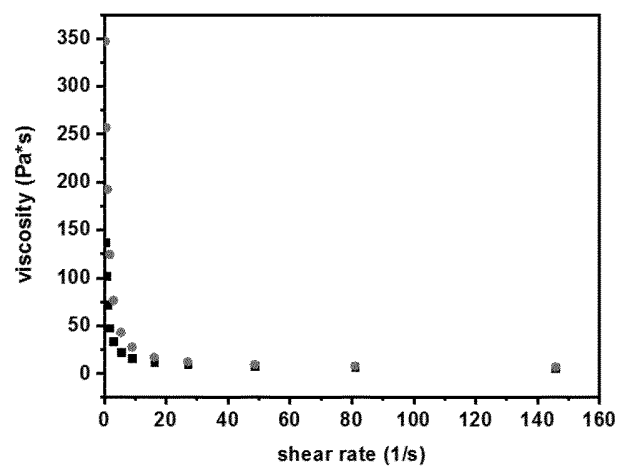


Fig. 13

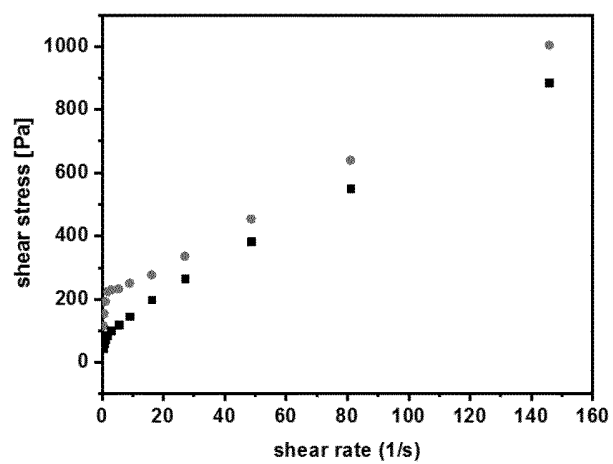


Fig. 14



SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI DO ZGŁOSZENIA NR P.441075

Klasyfikacja zgłoszenia: C10M 125/10, C22B 7/00		
Podklasy w których prowadzono poszukiwania: C10M, C22B		
Bazy komputerowe w których prowadzono poszukiwania: EPODOC, WPI, Espacenet, bazy UPRP, Google		
Kategoria dokumentu	Dokumenty - z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	WO0131662 A1 (FERROTEC CORPORATION [JP]) 2001-05-03	1-8
A	US2005130851 A1 (WANG MING-THENG [TW]) 2005-06-16	1-8
A	JPS61225806 A (TORAY SILICONE CO. [JP]) 1986-10-07	1-8
A	PL217539 B1 (POLITECHNIKA ŚLĄSKA [PL]) 2014-07-31	1-8
☐ Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie		
A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie, E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia, L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu, O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób, P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa, T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku, X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie, Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy, & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.		

Sprawozdanie wykonał/-a:

Monika Szymańska
Ekspert

Data:

23.01.2023

Podpis:

/podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym/
Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o wersję zastrzeżeń patentowych z dnia 30.04.2022 r.