



Středoškolská technika 2023

Setkání a prezentace prací středoškolských studentů na ČVUT

Magnetické kapaliny

Adam Kořínek

Gymnázium Čelákovice

Čelákovice - J.A.Komenského 414



Gymnázium Čelákovice

Závěrečná práce
Magnetické kapaliny

Autor: Adam Kořínek

Vedoucí práce: Barbara Holubcová

Obsah:

Úvod	4
1 Teoretická část	5
1.1 Definice magnetických kapalin.....	5
1.2 Složení magnetických kapalin	5
1.2.1 Magnetická látka	5
1.2.2 Surfactant	6
1.2.3 Nosná kapalina	6
1.2.3.1 Polární nosná kapalina	6
1.2.3.2 Nepochární nosná kapalina	7
1.3 Dlouhodobá stabilita magnetických kapalin	7
1.4 Využití magnetických kapalin	7
1.4.1 Technické využití	7
1.4.2 Medicínské využití	7
1.5 Možnosti přípravy magnetických částic	8
1.5.1 Běžné způsoby výroby feritických nanočástic	8
1.5.2 Běžné způsoby výroby kovových nanočástic	9
2 Praktická část	10
2.1 Postup práce	10
2.1.1 Příprava reaktantů	10
2.1.2 Konstrukce aparatury	11
2.1.3 Reakce na výrobu magnetitových nanočástic	12
2.1.4 Přidání surfaktantu	13
2.1.5 Čištění magnetitu	14
2.1.6 Výroba magnetické kapaliny.....	14
Závěr	16
Seznam použité literatury	17

Úvod

Hlavním důvodem, proč jsem si vybral toto téma práce bylo, že jsem chtěl psát o málo probádaném tématu v oblasti chemie. Magnetické kapaliny jsou přesně takové téma. Navíc mě velmi zaujaly jejich zvláštní vlastnosti a chování pod vlivem magnetického pole. Dále jsem se dozvěděl, že způsob jejich výroby je zajímavý a přiměřeně složitý na mou úroveň vzdělání. V celém postupu jsou všechny kroky na úrovni znalostí studenta střední školy. K výrobě samotné magnetické kapaliny ale nestačí vybavení běžné středoškolské laboratoře.

Proto je cílem této práce dozvědět se víc o tématu magnetických kapalin, pokusit se o výrobu ferokapaliny pomocí receptu, který může být replikován v běžně vybavených laboratořích. Při výrobě se také budou testovat mé inovace oproti původnímu receptu zmíněném v YouTube videu. Takové změny jsou použití dusíkové inertní atmosféry, aby se zabránilo oxidaci, a použití lineárního dávkovače. Podle výsledků pak zhodnotím, zdali byl můj předpoklad správný a tento proces výroby je ekvivalentní původnímu či nikoli.

1 Teoretická část

1.1 Definice magnetických kapalin

Magnetické kapaliny jsou látky, které reagují na magnetické pole uspořádáním svých částic. Jedinou možností k dosažení takové látky jsou stabilní koloidní roztoky magnetických částic. Koloidní roztok je přechod mezi heterogenní směsí a homogenním roztokem, který zachovává fyzikální vlastnosti částic v něm rozprostřených, na rozdíl od homogenního roztoku. Od heterogenní směsi se zase odlišuje zdánlivou jednoduše, která je zapříčiněná malou velikostí částic v roztoku. Stabilní koloidní roztok je speciální případ koloidního roztoku, který navíc dokáže zabraňovat částicím v usazování, což je u magnetických částic velký problém.

Existují dva druhy magnetických kapalin: fero kapaliny a magnetoreologické kapaliny (dále jen MR kapaliny). Tyto kapaliny se liší velikostí částic v roztoku, ze které vyplývají makroskopické vlastnosti. Fero kapaliny reagují na magnetické pole změnou svého tvaru, ale pořád si zachovávají vzhled a vlastnosti kapaliny. Naopak MR kapaliny v blízkosti magnetického pole uspořádají své částice tak, že se chovají spíše jako pevné látky. [1]

1.2 Složení magnetických kapalin

Každá magnetická kapalina se skládá ze tří základních složek: magnetická látka, surfaktant a nosná kapalina. [1]

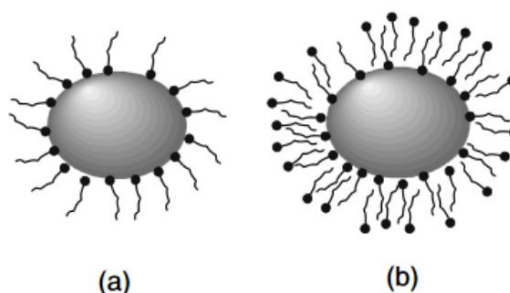
1.2.1 Magnetická látka

Magnetická látka musí splňovat dvě klíčové podmínky pro správné fungování magnetické kapaliny: musí mít feromagnetické vlastnosti a rozměry v řádu mikrometrů až nanometrů. Právě velikost částic určuje vlastnosti výsledné kapaliny. V MR kapalině jsou částice velké okolo 10 μm , zatímco ve fero kapalině jsou daleko jemnější (5-13 nm). Existují dva druhy možných magnetických látek: kovy (železo, kobalt a jejich slitiny) a ferity (magnetické oxidy železa – magnetit a maghemit). Výhodou kovů je vysoká magnetická saturace a konzistentnější velikost a tvar částic při výrobě. Ale jejich velkou nevýhodou je snadná oxidace, kvůli které ztrácejí magnetické vlastnosti. Proto se hlavně využívají feritové magnetické částice, které neoxidují, a na rozdíl od kovů jsou biokompatibilní, což jim zajistilo uplatnění ve zdravotnictví. [1, 2]

1.2.2 Surfaktant

Surfaktant v magnetických kapalinách zabraňuje usazování a shlukování magnetických částic a tím zajišťuje možnost vrácení kapaliny do původního stavu. Slovo surfaktant vzniklo složením anglických slov surface active agent (povrchově aktivní látka). Molekuly surfaktantu se vždy skládají ze dvou částí: hydrofobní a hydrofilní. Nejčastěji se používají vyšší monokarboxylové kyseliny a z nich nejvíce kyselina olejová díky velké chemické stabilitě, a to i za vyšších teplot. [1, 2]

Surfaktant na částice nepůsobí odpudivě na velké vzdálenosti. Jeho hlavní vlastností je zabraňování částicím v usazování tím, že jakmile se částice dostatečně přiblíží, molekuly surfaktantu se začnou navzájem omezovat ve svém prostorovém uspořádání a stericky se odpudí. [2]



obr. č. 1 Jednoduchá (a) a dvojitá (b) vrstva surfaktantu [2]

1.2.3 Nosná kapalina

Nosná kapalina je látka, ve které jsou nanočástice se surfaktantem rozprostřeny. U magnetických kapalin se rozlišují dva základní typy nosných kapalin: polární (vodní) a nepolární (uhlovodíkové).

1.2.3.1 Polární nosná kapalina

Jako polární nosná kapalina se používá výhradně voda. Kvůli polaritě vody se na nanočásticích vytvoří dvojitá vrstva surfaktantu, kde vnitřní vrstva míří hydrofobními částmi od částice, zatímco vnější vrstva je orientovaná přesně opačně (viz obr. č. 1). Z toho důvodu se používá jiný surfaktant než kyselina olejová, a to dodecylbenzensulfonová kyselina. Bylo zjištěno, že právě tato kyselina nejlépe zajišťuje stabilitu koloidního roztoku a má největší toleranci k

faktorům jako pH a množství rozpuštěných solí v nosné vodě. Ferokapaliny s polární nosnou kapalinou jsou využitelné ve zdravotnictví, protože jsou netoxické. Pro industriální použití se ale nehodí kvůli nízké trvanlivosti. [2, 3]

1.2.3.2 Nepochární nosná kapalina

Nepochární nosné kapaliny se skládají z olejovitých uhlovodíků, nejčastěji se používá kerosin. V takových kapalinách tvoří surfaktant jednoduchou vrstvu s hydrofobními konci směřujícími od částice. Tyto kapaliny mají velké technické využití díky své trvanlivosti, a možnosti použití viskóznějších nosných kapalin. [1, 2]

1.3 Dlouhodobá stabilita magnetických kapalin

Magnetické kapaliny časem ztrácejí na kvalitě, zejména pokud mají velký objem. To je způsobeno postupným tvořením shluků magnetických částic. Takové shluky se mohou tvořit, pokud je vrstva surfaktantu nekvalitní nebo na částice působí příliš velká přitažlivá síla. Taková síla může být zapříčiněna silným magnetickým polem nebo také van der Waalsovými silami. [3]

1.4 Využití magnetických kapalin

Magnetické kapaliny mají velké technické, ale i medicínské využití.

1.4.1 Technické využití

Ferokapaliny se v technickém prostředí využívají jako kapalina na snížení vibrací a tření v ložiscích. U reproduktorů mají i funkci odvádění tepla. Jejich velkou výhodou od běžných kapalin stejného využití je, že nevytéká. MR kapaliny se uplatňují v brzdách nebo tlumičích, kde se jejich efektivita dá regulovat pomocí magnetického pole. [1, 2]

1.4.2 Medicínské využití

Daleko zajímavější použití mají ferokapaliny v medicíně. Takové uplatnění mají pouze biokompatibilní ferokapaliny. Hlavními parametry pro biokompatibilitu ferokapaliny jsou

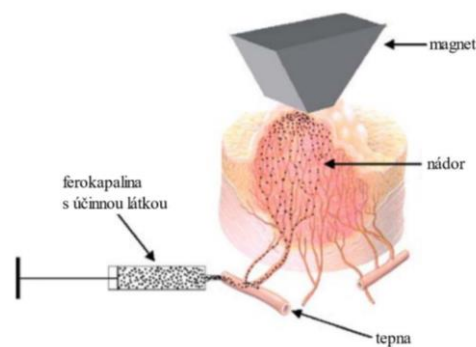
netoxická nosná kapalina (používá se hlavně voda) a netoxická magnetická látka. Bylo zjištěno, že nejlepšími magnetickými látkami pro medicínské využití jsou oxidy železa.

V minulosti se ferokapaliny používaly hlavně jako kontrastní látky při magnetické rezonanci, nyní však probíhá výzkum o aplikaci ferokapalin na léčbu rakoviny. Zatím existují dva způsoby, jak by léčba mohla probíhat: hypertermie a řízené cílení léčiv (tzv. drug targeting). Na rozdíl od chemoterapie či ozařování mají tyto procesy velmi přesné působíště v místě nádoru a jen málo ovlivňují zbytek těla.

Hypertermie využívá jevu hysterezní ztráty, zahřívání magnetických částic při působení střídavého magnetického pole. Podle toho, na jak dlouho a na jaké teploty se bude ferokapalina zahřívát se rozlišují pojmy hypertermie a termoablace.

Během hypertermie se ferokapalina zahřívá na teplotu 42–45 °C po dobu několika hodin. To samo ale nedokáže spolehlivě usmrtit rakovinové buňky, proto se kombinuje s nižší dávkou záření nebo cytostatik. Při termoablaci se tkáň zahřívá na 50 °C a již po několika minutách dochází k nekróze buněk. Nevýhodou termoablace je riziko, že do lidského těla se uvolní velké množství odumřelých buněk, což by mohlo vést k šoku až zánětu.

Řízené cílení léčiv je efektivnější způsob chemoterapie. U běžné chemoterapie, kde se léčiva podávají nitrožilně nebo perorálně, nastává problém, že koncentrace chemoterapeutik je více méně stejná po celém těle, což může vést k řadě vedlejších účinků. U řízeného cílení léčiv se tento problém řeší tím, že účinnou látku nese ferokapalina, která se pomocí magnetického pole dovede do nádoru. [2]



obr. č. 2 Schéma řízeného cílení léčiv [2]

1.5 Možnosti přípravy magnetických částic

U magnetických částic se využívá řada různých způsobů výroby, u kterých se hraje velkou roli, jestli jsou částice feritické či kovové a jestli jsou potřeba nanočástice či mikročástice.

1.5.1 Běžné způsoby výroby feritických nanočástic

- **Vlhké mletí**

Vlhké mletí jednoduše spočívá v mletí feritu za přítomnosti surfaktantu a nosné kapaliny v kruhovém mlýnu, dokud částice nepřejdou do koloidního roztoku. Takový proces je velmi časově náročný, proto se v dnešní době příliš nepoužívá. [2]

- **Koprecipitace**

Proces koprecipitace, který jsem použil ve své praktické části, spočívá v reakci hydroxidů železitých a železnatých za vzniku magnetitu. Pro speciální magnetické vlastnosti lze nahradit železnaté ionty jinými kovovými ionty, například kobaltnatým, nikelnatým nebo manganatým. Takový způsob se nazývá substituce. Výhodou obou metod je vysoká kvalita a čistota částic, ale jsou velmi závislé na parametrech reakce jako jsou teplota, pH či objem roztoku. [2]

1.5.2 Běžné způsoby výroby kovových nanočástic

- **Dekompozice organicko-kovových sloučenin**

Dekompozice organicko-kovových sloučenin je jedním z nejjednodušších a nejvíce všestranných způsobů výroby kovových nanočástic. Princip výroby spočívá v cyklickém zahřívání a následném vypařování roztoku různých karbonylů většinou v toluenu, přičemž se formují kovové částice. Zásadní výhodou tohoto způsobu je konzistence velikosti částic. [2]

- **Redukce kovových solí ve vodní bázi**

Redukcí kovových solí ve vodních roztocích za použití běžných redukčních činidel vznikají částice o velikosti v řádu mikrometrů, ty však nejsou vhodné pro použití ve feroKapalinách kvůli své velikosti. Aby vznikaly částice o velikosti nanometrů přidává se do roztoku chlorid palladnatý. [2]

2 Praktická část

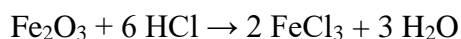
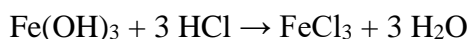
2.1 Postup laboratorní práce

2.1.1 Příprava reaktantů

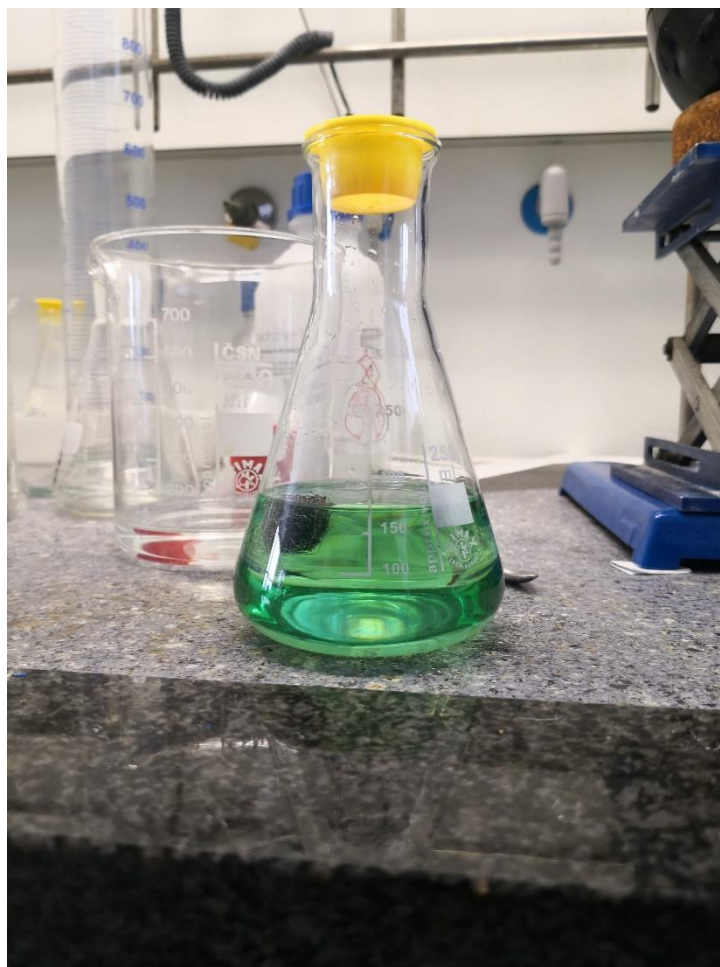
Prvním krokem je příprava reaktantů na výrobu magnetických částic. Nejjednodušší magnetická látka na výrobu je magnetit s chemickým složením Fe_3O_4 . Pro jeho výrobu je potřeba chlorid železitý a chlorid železnatý. Chlorid železitý je běžná, levná sloučenina, naopak chlorid železnatý je těžko dostupný z důvodu snadné oxidace železnatých iontů na železité ionty na vzduchu. Proto je potřeba si chlorid železnatý vyrobit a nejlépe hned použít. Výroba chloridu železnatého není nic náročného, stačí železem (nejlépe s velkým povrchem) redukovat roztok chloridu železitého. Jako zdroj železa byla použita ocelová brusná vlna. Reakce probíhá podle rovnice:



Během reakce, která neprobíhá v inertní atmosféře, se vzniklý chlorid železnatý zpátky oxiduje na ve vodě nerozpustné oxidy a hydroxidy železité. Aby se zabránilo jejich vzniku a kontaminaci roztoku je nutné přidat do reakce pár mililitrů kyseliny chlorovodíkové, která reaguje s vzniklými oxidy a hydroxidy za vzniku chloridu železitého, který může být dále redukován.



Reakce je hotová, když se roztok zbarví do tmavě zelena a přestanou se tvořit bubliny u nezreagovaného železa. Pak je potřeba roztok přefiltrovat a dát do něj trochu čerstvého železa, aby se zabránilo oxidaci.



obr. č. 3 Roztok chloridu železnatého

2.1.2 Konstrukce aparatury

Velkou trojhrdlou baňku připevníme na stojan minimálně dvěma svorkami. Pod ní se pak dá korková podložka, aby baňka stála na podkladu a tlumily se její vibrace. Nad baňku se umístí rotační motor s možností kontroly otáček a do něj se vloží teflonové míchadlo a prostrčí se prostředním hrdlem baňky. Je dobré, aby se celá aparatura v tomto stavu po zapnutí míchání chvěla co nejméně.

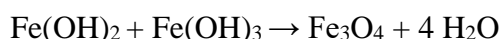
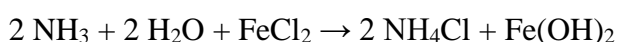
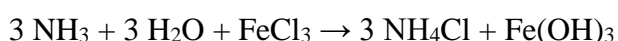
Aby se zabránilo oxidaci chloridu železnatého, která by měla na úspěšnost reakce markantní vliv, je potřeba vnitřní prostor baňky udržovat v dusíkové atmosféře. Toho se dosáhne připojením dusíkové tlakové lahve trubicí k tenké jehle, která se zabodne do septa, které se zastrčí do jednoho z vedlejších hrdel. Pak se do něj musí zabodnout druhá jehla bez trubice, aby z ní mohl dusík unikát a v baňce se nekumuloval přetlak.

2.1.3 Reakce na výrobu magnetitových nanočástic

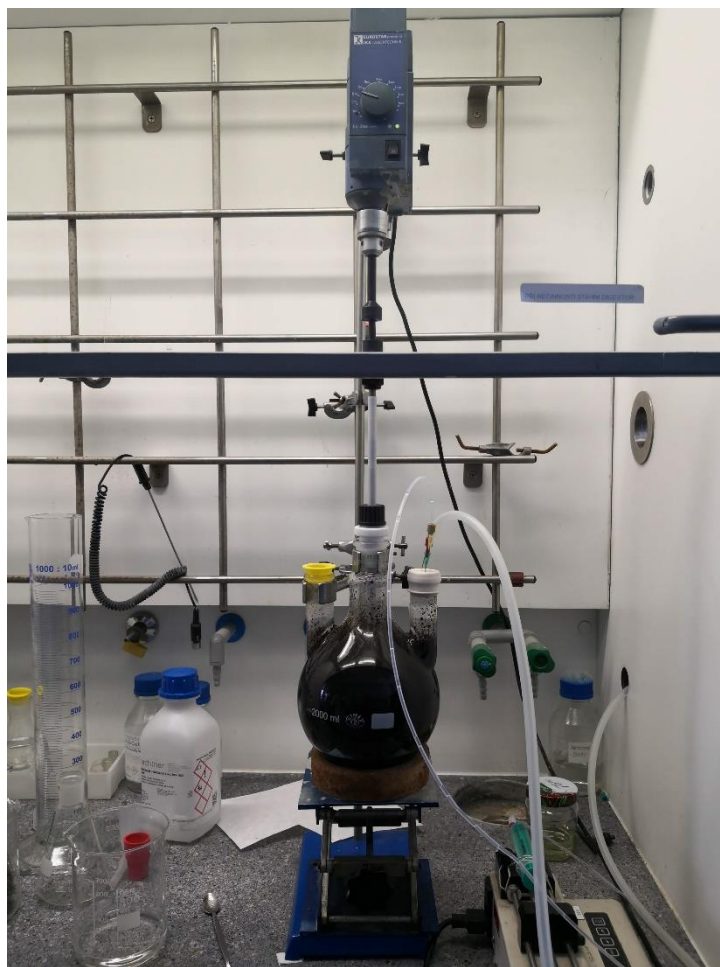
Třetím krokem je výroba nanočástic magnetitu. To je nejobtížnější a nejzásadnější krok celého procesu. Do trojhrdlé baňky se nalijí roztoky chloridu železnatého a železitého tak, aby byl poměr iontů $\text{Fe}^{\text{II}}:\text{Fe}^{\text{III}} = 1:2$. To je ideální poměr iontů pro tvorbu magnetitu. Při počítání je důležité mít na paměti, že látkové množství chloridu železnatého je o 50 % větší než původní látkové množství chloridu železitého. V mém pokusu bylo použito 74 mmol FeCl_2 a 148 mmol FeCl_3 do objemu cca 900 ml. Při této reakci je dobré se držet pod koncentrací 0.2 mol/l pro koncentraci FeCl_3 . Ihned po vlití roztoků a vody do baňky se musí otevřít uzávěr dusíku a zazátkovat poslední hrdlo, aby byla oxidace zbytkovým vzduchem co nejmenší.

Pak se roztoky s vodou pořádně promíchají po dobu asi pěti minut rychlostí 100 otáček za minutu. Po uplynutí doby pěti minut se otáčky pomalu zvedají až na hodnotu 700 otáček za minutu, což je bezpečné maximum otáček, které tato aparatura dokáže snést. Vysoká rychlost otáček a turbulentní proudění je potřeba k tvorbě co nejmenších částic.

Poté se začne přikapávat koncentrovaný roztok amoniaku rychlostí kolem 10 ml/h pomocí lineárního dávkovače. Jehla vedoucí z dávkovače se také zabodne do septa a nasměruje tak, aby kapky dopadaly co nejbližší středu. Amoniak se přikapává, dokud pH, které je pravidelně kontrolováno, nevystoupá na hodnotu 10. Během reakce by směs měla postupně měnit barvu z hnědo oranžové do černé, kvůli tvořícímu se magnetitu. Magnetit vzniká podle reakcí:



Po ukončení reakce se zavře přísun dusíku.



obr. č. 4 Aparatura

2.1.4 Přidání surfaktantu

Jako hlavní zdroj kyseliny olejové v mém pokusu sloužil obyčejný slunečnicový olej. Obsahuje přibližně 30 % kyseliny olejové a zbytek je převážně kyselina linoleová, která jako surfaktant slouží úplně stejně. Pro větší kvalitu a teplotní odolnost výsledné ferokapaliny je možné přidat čistou kyselinu olejovou, ale v mém pokusu by to přineslo málo výhod za vysokou cenu.

Aby byla aplikace surfaktantu úspěšná, musí se rozpustit v roztoku s magnetitem. Toho se docílí reakcí oleje s koncentrovaným roztokem amoniaku za vzniku amonných mýdel kyselin tvořících použitý olej. Výsledného mýdla je dobré dát do roztoku nadbytek, až 10 % celkového objemu roztoku, aby byla jistota, že bude dost surfaktantu na každou částici.

Po přidání surfaktantu se směs nechá míchat po dobu asi pěti minut. Poté se místo zátky nasadí přikapávací nálevka s 10 % kyselinou chlorovodíkovou, která se začne pomalu přikapávat, aby se roztok zneutralizoval na pH 6–7.

2.1.5 Čištění magnetitu

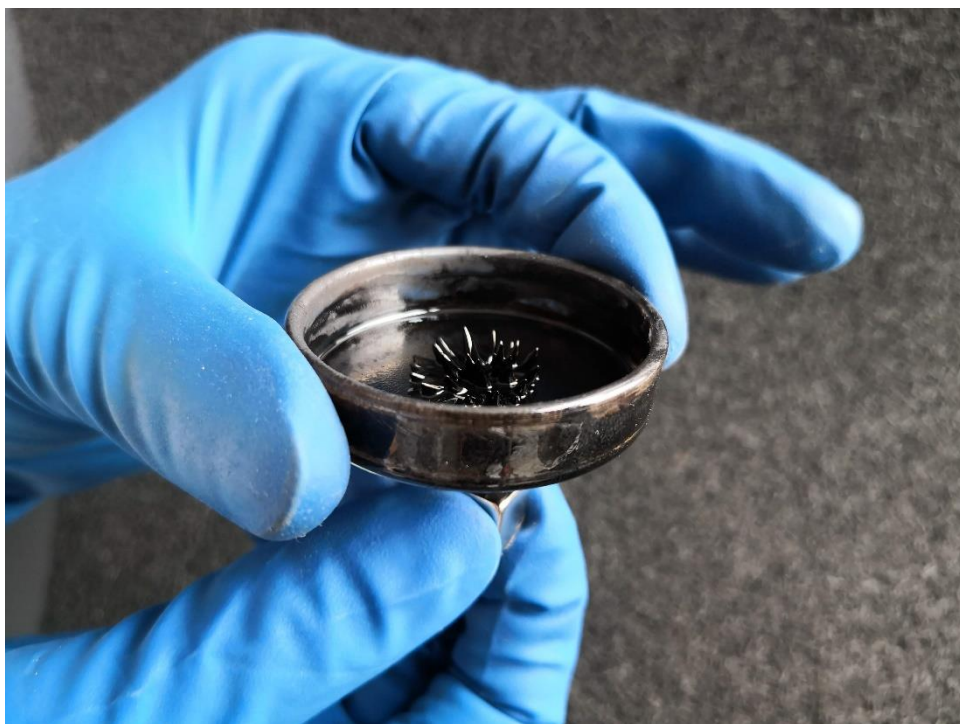
Po zneutralizování se roztok rozdělí do kádinek, ve kterých se bude čistit a promývat. Nejdříve se odstraní přebytečná voda tím, že na spodní stranu kádinky se přiloží silný magnet, který nachytá většinu částic a zbytek vody se slabě magnetickými částicemi se vylije do odpadu. Následují tři mytí vodou a tři mytí isopropanolem, u kterých se využívá stejný způsob separace magnetitu od kapaliny pomocí magnetu. Tato mytí zbaví magnetické částice přebytečné vody a solí v ní rozpuštěných a přebytečné kyseliny olejové. Po posledním mytí isopropanolem se zbylé částice vysuší ve vakuovém exsikátoru.



obr. č. 5 Sušicí aparatura

2.1.6 Výroba magnetické kapaliny

Vysušený magnetit by měl být velmi jemný černý prášek. Pro vytvoření magnetické kapaliny se přidá kerosin tak, aby byly částice ponořeny, ale ne moc, aby kapalina byla co nejkonzentrovější. Pokud byly všechny kroky postupu provedeny správně, tak se kerosin začne zbarvovat do hněda až černa. Směs se míchá skleněnou tyčinkou, dokud všechny magnetické částice nepřejdou do koloidního roztoku. Pak je magnetická kapalina hotová.



obr. č. 6 a 7 Ferokapalina pod vlivem magnetického pole

Závěr

Největší obohacení z teoretické části, které mi tato práce přinesla, bylo hlubší porozumění tématu magnetických kapalin a jejich využití. Velkým přínosem bylo psaní samotné práce. Co se praktické části týče, tam byla největším přínosem dlouhodobá laboratorní práce.

Výroba ferokapaliny byla úspěšná, což potvrzuje správnost mých hypotéz, že pokud se zabrání oxidaci železnatých iontů, ale míchání během reakce je pomalejší, tak lze dosáhnout upokojivého výsledku. Bohužel celý postup není moc efektivní, protože hmotnost výsledného magnetitu byla asi 17 gramů, zatímco použitelný magnetit měl hmotnost 0,5 gramu. Důležité je také pozorování, že pokud na magnetické částice, které ještě nejsou v koloidním roztoku, příliš dlouho působíme silným magnetem, mohou vytvořit shluky, pro které není možné vejít do koloidního roztoku.

Kvalita vyrobených kapalin není moc dobrá z důvodu, že vykazují známky shlukování částic již po týdnu od jejich výroby. A pokud na ně působí silné magnetické pole po delší dobu, tak magnetické částice začnou vystupovat z koloidního roztoku a usazovat se.

Ale i přes vyjmenované chyby a nedokonalosti byl cíl této práce splněn.

Seznam použité literatury

- [1] KŮREČKA, Jan. MAGNETICKÉ KAPALINY POUŽÍVANÉ VE FLUIDNÍM INŽENÝRSTVÍ [online]. BRNO, 2014 [cit. 2023-05-01]. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=85891. Bakalářská práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. Vedoucí práce ING. SIMONA FIALOVÁ, PH.D.
- [2] VAVERKA, Jakub. VLASTNOSTI A APLIKACE FEROKAPALIN [online]. 2020 [cit. 2023-04-23]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/xmlui/bitstream/handle/11012/191987/final-thesis.pdf?sequence=-1&isAllowed=y>. Bakalářská práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. Vedoucí práce Ing. Jan Zbavitel.
- [3] VÉKÁS, Ladislau. Ferrofluids and Magnetorheological Fluids. Advances in Science and Technology [online]. Švýcarsko: Trans Tech Publications, 2008, 2. 9. 2008, 54, 1-4 [cit. 2023-05-01]. ISSN 1662-0356. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.54.127](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.54.127)