

Katarína Paulovičová, Michal Rajňák, Peter Kopčanský, Milan Timko

Syntéza magnetických nanočastíc a príprava magnetických kvapalín

Abstrakt. Nanokvapaliny sú v súčasnosti považované za novú generáciu chladiacich kvapalín s vynikajúcimi možnosťami tepelného transportu. Významnú kategóriu nanokvapalín na báze transformátorových olejov tvoria magnetické kvapaliny (MK) s nanočasticami oxidov železa. Zvýšenú elektrickú pevnosť oleja vďaka rozptýleným magnetickým nanočasticám potvrdili viaceré experimentálne práce. V oblasti elektrotechniky a elektroenergetiky predstavujú tieto kompozitné nanomateriály cestu zníženia dielektrických a tepelných strát viacerých zariadení a javia sa ako perspektívne chladiace a izolačné médium. V tomto príspevku sú približené základné postupy syntézy magnetických nanočastíc a prípravy magnetických kvapalín na súčasných transformátorových olejoch. Uvedené postupy nanofunkcionalizácie transformátorových olejov môžu viesť k nahradeniu transformátorových olejov v transformátoroch s cieľom zefektívniť chladenie a elektrickú izoláciu transformátora.

Kľúčové slová: magnetická kvapalina, nanočastice, transformátorový olej

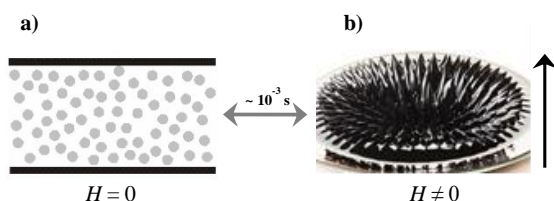
Abstract. Nanofluids are currently considered a new cooling fluid generation with excellent heat transport capabilities. An important category of nanofluids based on transformer oils are magnetic fluids (MK) with nanoparticles of iron oxides. Several experimental works have confirmed the increased electrical strength of the oil due to dispersed magnetic nanoparticles. In electrical engineering and power engineering, these composite nanomaterials represent a way to reduce the dielectric and heat losses of several devices and appear as a prospective cooling and insulating medium. In this paper, the basic procedures for the synthesis of magnetic nanoparticles and the preparation of magnetic liquids based on current transformer oils are presented. The procedures of nanofunctionalization of transformer oils can lead to the replacement of transformer oils in transformers to make the cooling and electrical insulation of the transformer more efficient. **(Synthesis of magnetic nanoparticles and preparation of magnetic liquids)**

Keywords: magnetic fluid, nanoparticles, transformer oil

I. ÚVOD

Kvapaliny, ktoré obsahujú rozdispergované tuhé nanočastice, sú samostatným typom nanomateriálov, ktorý je dnes intenzívne študovaný. Tieto heterogénne systémy sú tvorené tuhými časticami s rozmermi od 1 nm do 100 nm, rozptýlenými v kvapalnom prostredí a z pohľadu fyzikálnej chémie sú známe ako koloidné systémy, dnes označované ako nanokvapaliny [1].

Magnetické kvapaliny predstavujú koloidnú sústavu tuhej fázy-feromagnetického nanomateriálu rozptýlenej v celom objeme kvapalného prostredia Obr.1a. MK obsahuje na 1cm^3 približne 10^{18} prevažne magneticky monodomérových častíc so stredným priemerom 10 nm. V neprítomnosti magnetického poľa sú momenty častíc orientované náhodne a výsledná magnetizácia je nulová. Po aplikácii magnetického poľa sa MK prejavujú ako magnetizovateľné kvapalné médiá, a to v dôsledku interakcií v štruktúre kvapalného nosiča s magnetickými nanočasticami Obr.1b [2-5].



Obr. 1. Reorganizácia štruktúry MK pod vplyvom magnetického poľa

Fyzikálne vlastnosti týchto nanokvapalín s výraznými magnetickými charakteristikami je možné kontrolovať a meniť vonkajším impulzom magnetického poľa. Možnosť regulovať a kontrolovať tok

týchto „inteligentných nanomateriálov“ účinkom aplikovaného magnetického poľa, viedla k vývoju širokej škály aplikácií v rôznych oblastiach nášho života, vrátane zobrazovania pomocou magnetickej rezonancie (MRI), magneto-optických senzorov, dynamických reproduktorov, prenos /odvod tepla a iných [2-6].

MK pripravené na báze transformátorových olejov, na ktoré sme sa zamerali majú potenciál oblasti využitia v oblasti elektroenergetiky pri chladení a izolácii výkonových transformátorov. Oproti klasickým využívaným médiám vykazujú lepšie dielektrické vlastnosti, a to najmä elektrickú pevnosť, ktorá je hlavnou charakteristikou pri hodnotení ich kvality z pohľadu tepelného starnutia [7-9].

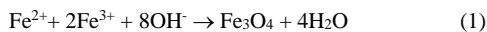
II. ŠTRUKTÚRA MAGNETICKEJ KVAPALINY

Vo všeobecnosti sa MK skladá z troch základných zložiek, feromagnetické nanočastice, stabilizačná zložka (surfaktant), ktorá vytvorí na povrchu častíc efektívnu bariéru, ktorá zabráňuje oxidácii nežiadúcemu zhlukovaniu častíc v dôsledku prítomných príťažlivých síl. Tretou zložkou je nosná kvapalina, ktorá v súhre so surfaktantom zabezpečí tvorbu stabilného koloidného systému (nanokvapaliny). Z pohľadu kvalitatívneho zloženia MK obsahuje 5 - 10% magnetických častíc, 10% stabilizačnej zložky a 80 - 85% nosnej kvapaliny z jej celkového objemu. Magnetickú fázu často predstavuje zmes magnetitu (Fe_3O_4 ; $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) a maghemitu ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Pri syntéze nanočastíc je magnetit preferovanou zlúčeninou z dôvodu výhodnejších magnetických vlastností. Tieto oxidy železa patria do skupiny feritov so spinelovou štruktúrou, všeobecný vzorec MFe_2O_4 . Okrem magnetitu a maghemitu sú tiež študované feromagnetické zlúčeniny zložené zo zmesi železa a kovov v oxidačnom stupni II, ako je kobalt, zinok, nikel

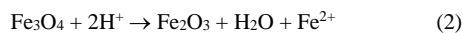
a mangán, vyznačujúce sa inými výhodnými fyzikálno-chemickými vlastnosťami [4-6].

III. PRÍPRAVA MAGNETICKEJ KVAPALINY

Príprava MK začína syntézou feritových nanočastíc. Veľkosť a magnetické vlastnosti definujú kvalitu a stabilitu výslednej nanokvapaliny. Dnes sú v literatúre uvádzané rôzne fyzikálno-chemické metódy z ktorých je v súčasnej dobe najviac využívaná metóda zrážania (ko-precipitácie) a to vďaka časovej nenáročnosti a veľkoobjemovej kapacite. Magnetitové nanočastice sú zrážané v zásaditom prostredí hydroxidov, s málo polarizovateľnými iónmi (napr. NH_4OH), z vodných roztokov železnatých (Fe^{2+}) a železitých (Fe^{3+}) solí v mólovom pomere 1 : 2 podľa uvedenej chemickej reakcie (1) [2-6].



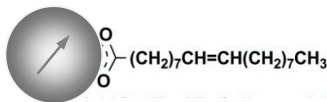
Pri tejto chemickej reakcii dochádza k tvorbe hydroxidových komplexov, ktoré majú silnú tendenciu polymerizovať za vzniku magnetitových nanočastíc [2-6]. Vyvrážený oxid železnato-železitý ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) veľmi ľahko podlieha oxidácii, čím dochádza k tvorbe maghemitu (Fe_2O_3 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), preto štruktúrne zloženie nanočastíc v MK zvyčajne predstavuje prítomnosť oboch feritov v neurčenom pomere [2-6].



V závislosti od reakčných podmienok, akými sú teplota, pH, či rýchlosť mechanického miešania, môžu byť pripravené magnetické častice so stredným priemerom 3-12 nm. Reálne zloženie je však vždy polydisperzné a pohybuje sa v rozsahu od 5-100 nm. Preferovaná je veľmi úzka rozmerová distribúcia, bez prítomnosti väčších častíc, ktoré by mohli prispieť k ich vzájomným interakciám a k následnej nežiaducej nestabilite výsledného nanosystému [2-6].

Redukcia príťažlivých síl medzi časticami sa realizuje sférickým odpudzovaním pomocou povrchovo aktívnych látok s rôzne dlhými reťazcami molekúl.

V nepolárnom prostredí úlohu surfaktantu, najčastejšie zastáva kyselina olejová $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8 = (\text{CH}_2)_8\text{COOH}$, ktorá patrí do skupiny mononenasytených mastných kyselín. Pomerne ľahko sa adsorbuje na povrch feritov. Stabilizácia magnetitových nanočastíc sa uskutočňuje chemisorpciou (aktívna adsorpcia) oleátových iónov na povrchu častíc [4-6].



Obr. 2. Model nanočastice s naadsorbovanou molekulou kyseliny olejovej

Syntéza obalených nanočastíc zvyčajne pozostáva z niekoľkých po sebe nasledujúcich krokov: zrážanie magnetických nanočastíc v prítomnosti NH_4OH (25%) pri $T \approx 80^\circ\text{C}$ (1) \rightarrow tvorba magnetitových nanočastíc \rightarrow sterická stabilizácia (chemisorpcia kyseliny olejovej; $80\text{-}82^\circ\text{C}$) \rightarrow fázová separácia \rightarrow magnetická dekantácia a opakované premývanie \rightarrow magnetitové nanočastice obalené s jednou vrstvou surfaktantu + voľná kyselina olejová \rightarrow extrakcia obalených nanočastíc v prítomnosti acetónu (flokulácia) \rightarrow stericky stabilizované magnetitové nanočastice [4-6].

Nanočastica s jednou vrstvou surfaktantu má lipofilný charakter a účinne sa rozpúšťa v nepolárnych rozpúšťadlách (uhľovodíkoch), ako sú napr. petrolej, cyklohexán,, toluén, transformátorové oleje a iné.

V druhom kroku syntézy MK je pripravený magnetický nanomateriál (obalený a stabilizovaný povrchovo aktívnou látkou) homogénne rozdispergovaný v transformátorovom elektroizolačnom oleji pri zvýšenej teplote ($110\text{-}130^\circ\text{C}$) a intenzívnom miešaní. Vzhľadom na širokú škálu transformátorových olejov je potrebná individuálna modifikácia reakčných podmienok pre produkciu dobre definovaného nanomateriálu s dlhotrvajúcou koloidnou stabilitou, vhodného pre uplatnenie v praxi.

IV. ZÁVER

Magnetické kvapaliny patria medzi špeciálne nanomateriály s mnohými možnosťami použitia. Jednou z oblastí ich využitia je energetika, kde nároky na výkon elektrických zariadení neustále stúpajú. V dôsledku toho je potrebné použiť moderné izolačné systémy. Prídanie nanočastíc do konvenčných médií by mohlo byť jedným zo spôsobov, ako ich získať.

Úspešná aplikácia tohto magnetického nanosystému do praxe, si vyžaduje zabezpečiť: koloidnú stabilitu, kontrolovaný rozmer a koncentráciu tuhej fázy magnetického materiálu a rovnako i dlhotrvajúcu stabilitu chemickeho zloženia.

POĎAKOVANIE

Táto práca bolo podporená Agentúrou na podporu vedy a výskumu v rámci projektu APVV-22-0115 a Vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaM SR a SAV VEGA 2/0029/24 a NATO Science for Peace and Security Program G5683.

LITERATÚRA

- [1] Duygu Y. Aydin and M. Gürü, "Nanofluids: preparation, stability, properties, and thermal performance in terms of thermo-hydraulic, thermodynamics and thermo-economic analysis," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol.147, pp. 7631-7644, 2022.
- [2] O. Oehlsen, S. I. Cervantes-Ramírez, P. Cervantes-Avilés, I. A. Medina-Velo, "Approaches on Ferrofluid Synthesis and Applications: Current Status and Future Perspectives," *ACS Omega*, vol.7, pp. 3134-3150, 2022.
- [3] C. Scherer and A. N. F. Neto, "Ferrofluids: Properties and applications," *Brazilian Journal of Physics*, vol. 35, pp.718-727, 2005.
- [4] L. Vékás, et al., "Magnetic nanoparticle and concentrated magnetic nanofluids: Synthesis, properties and some applications," *China Particology*, vol. 5, pp. 43-49, 2007.
- [5] N. D. Busti, R. Parra, and M. S. Góes Felipe, "Synthesis, Properties, and Applications of Iron Oxides Versatility and Challenges," in *Functional Properties of Advanced Engineering Materials and Biomolecules*, F. A. La Porta and C. A. Taft Eds. Springer: Engineering Materials 2021, pp.349-386.
- [6] A. S. Jadhav and R. Bongiovann, "Synthesis and organic functionalization approaches for magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles," *Adv. Mat. Lett.*, , vol. 3, pp. 356-361, 2012.
- [7] Y. Z. Lv, Y. Zhou, C. R. Li, Q. Wang B. Qi, "Recent Progress in Nanofluids Based on Transformer Oil: Preparation and Electrical Insulation Properties," *IEEE*, vol. 30, pp. 23-32, 2014.
- [8] T. Mariprasath and V. Kirubakaran, "A critical review on the characteristics of alternating liquid dielectrics and feasibility study on pongamia pinnata oil as liquid dielectrics," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 65, pp. 784 – 799, 2016.
- [9] M. Rafiq, Y. Lv and Ch. Li, "A review on properties, opportunities and challenge of transformer oil-based nanofluids," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2016, Article ID 8371560, 23 pages, 2016.

ADRESY AUTOROV

Katarína Paulovičová, Ústav experimentálnej fyziky SAV, v.v.i., Watsonova 47,
Košice, SK 04001, Slovenská Republika, paulovic@saske.sk

Michal Rajňák, Ústav experimentálnej fyziky SAV, v.v.i., Watsonova 47,
Košice, SK 04001, Slovenská Republika, rajnak@saske.sk

Peter Kopčanský, Ústav experimentálnej fyziky SAV, v.v.i., Watsonova 47,
Košice, SK 04001, Slovenská Republika, kopcan@saske.sk

Milan Timko, Ústav experimentálnej fyziky SAV, v.v.i., Watsonova 47, Košice,
SK 04001, Slovenská Republika, timko@saske.sk