

УДК 544.77.03

ВЛИЯНИЕ ЧЕШУЙЧАТОГО ГРАФЕНА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНЕТИТОВЫХ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2022 г. В. В. Королев^{a,*}, А. Г. Рамазанова^{a,**}, К. В. Ефимова^{b,***}, С. С. Гусейнов^{a,****}

^a Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

^b Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: vvk@isc-ras.ru

**e-mail: agr@isc-ras.ru

***e-mail: kristInka2002@yandex.ru

****e-mail: ssg@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 07.10.2021 г.

После доработки 20.10.2021 г.

Принята к публикации 21.10.2021 г.

Представлены результаты физико-химического исследования магнетитовой магнитной жидкости синтезированной с добавлением графена. Показано, что добавление графена при синтезе дисперсной фазы оказывает влияние на удельную поверхность магнитной фазы, термостабильность, вязкость и теплоемкость магнитной жидкости

Ключевые слова: магнитная жидкость, магнетит, графен, синтез

DOI: 10.31857/S0044453722040173

Магнитные жидкости (МЖ), искусственно созданные в 60-х годах прошлого столетия, до сих пор являются актуальным предметом исследования ученых всего мира. Сочетание намагниченности и текучести, считавшихся ранее не совместимыми, позволяют отнести их к уникальным физическим объектам [1, 2]. Перспектива широкого использования магнитных жидкостей в различных областях знаний и технологий привели к тому, что к настоящему времени наука о магнитных жидкостях стала самостоятельной, чрезвычайно интересной и практически полезной областью исследований, находящейся на стыке физической химии коллоидов, физики магнитных явлений и магнитной гидродинамики. Библиография работ по рассматриваемой тематике весьма обширна, однако вновь и вновь, появляются работы о новых свойствах и практических применениях магнитных жидкостей [2–4].

Целью работы было создание магнетитовой магнитной жидкости с небольшим содержанием композита магнетит/графен и изучение ее физико-химических свойств.

Графен это двухмерный (2D) слой sp^2 -гибридизированных атомов углерода, расположенных в виде гексагональной структуры. Уникальные электрофизические, теплофизические и адсорбционные свойства графена и материалов на его

основе имеют огромные перспективы их использования в различных областях промышленности, электроники, малой энергетике, экологии и биомедицины [5–8]. Все выше сказанное отражает актуальность представляемого исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композит магнетита с графеном синтезировали путем соосаждения солей железа (II) и (III) в водной дисперсии графена избытком аммиака при температуре 298 К. В результате получили высокодисперсную суспензию магнетита вместе с частицами композита – магнетит/графен. Полученную суспензию декантировали магнитным полем и многократно промывали дистиллированной водой до удельной проводимости промывных вод 1.77 (мкСм/см) [9]. Соотношение магнетит/графен было выбрано, исходя из разницы в размерах частиц, и составляло 10/1 соответственно. Далее суспензию центрифугировали с целью удаления воды. Графен (восстановленный оксид графена) был предоставлен проф. С.П. Губиным (ИОНХ РАН, Москва).

Магнитную жидкость готовили пептизацией частиц магнетита вместе с композитом магнетит/графен в дисперсионной среде в присутствии ПАВ. В качестве дисперсионной среды был использован диалкилдифенил (Алкарен Д24). Диалкилдифенил был выбран не случайно, он отвечает

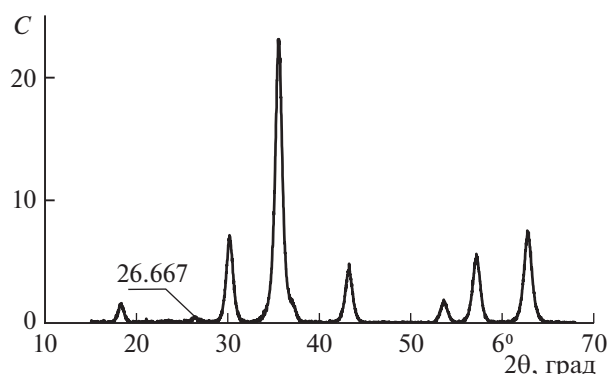


Рис. 1. Рентгенограмма композита магнетита с графеном.

высоким требованиям практического применения магнитных жидкостей: не токсичен, обладает высокой термической стабильностью, низким давлением паров, низкой вязкостью, хорошими трибологическими характеристиками и устойчив к гидролизу. В качестве ПАВ была выбрана смесь олеиновой кислоты и алкенилянтарного ангидрида [10]. Пептизацию проводили в ультразвуковой ванне при $T = 85^\circ\text{C}$ в течение 6–10 ч.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллическая структура полученного композита была определена рентгенографическим анализом на мультифункциональном дифрактометре D2 PHASER (Bruker, Germany), дифракцией в малых углах $2\theta = 3\text{--}140^\circ$. Было установлено, что пики при $2\theta = 18.25, 30.2, 35.6, 43.9, 54.0, 57.90$, в соответствии с базой 01-075-9673 для $\text{Fe}_{2.89}\text{O}_{4.51}$ (рис. 1), относятся к чистому монофаз-

ному кристаллическому магнетиту и подтверждают его кристаллическую структуру.

Рентгенофазовый анализ композита магнетита с графеном показал, что в приготовленном образце присутствует графен (рис. 1). Обнаруженный на рентгенограмме порошка пик при $2\theta = 26.667^\circ$ в соответствии с DIF 1002.brml (рис. 1), относится к чистому восстановленному оксиду графена [11].

Методом адсорбции инертных газов на автоматическом анализаторе удельной поверхности и размера пор NOVAtouch (Quantachrome, USA) были определены площади удельных поверхностей магнетита, графена и композита магнетит/графен. Было установлено, что добавление графена к магнетиту незначительно увеличивает удельную поверхность образца. Так, $S_{\text{уд}}$ (магнетита) = $108 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_{\text{уд}}$ (композита) = $117 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_{\text{уд}}$ (восстановленного оксида графена) = $70 \text{ м}^2/\text{г}$. Полученные величины свидетельствуют о развитой поверхности образца композита.

Проведенный анализ синтезированной магнитной жидкости показал, что она обладает большей термической стабильностью, по сравнению с МЖ без добавок графена, не содержит воды и седиментационно устойчива. Термогравиметрический анализ проводили на микротермовесах TG 209 F1 Iris (Netzsch, Germany). На рис. 2 приведена термограмма новой магнитной жидкости, из которой видно, что образец устойчив до 210°C , до этой температуры не наблюдается убыли массы. При температуре 238°C начинается термическая деструкция органических компонентов системы, так например, при 238°C начинается испарение

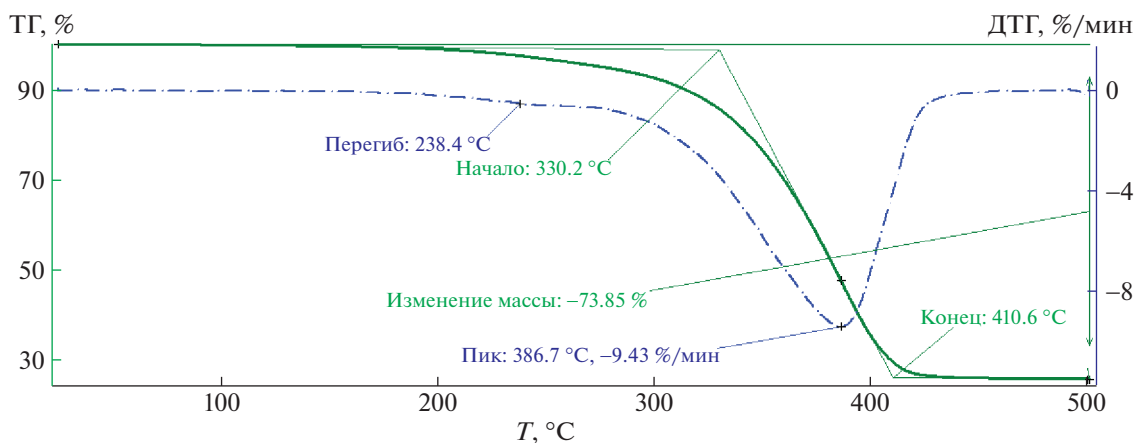


Рис. 2. Термограмма магнитной жидкости с добавкой графена.

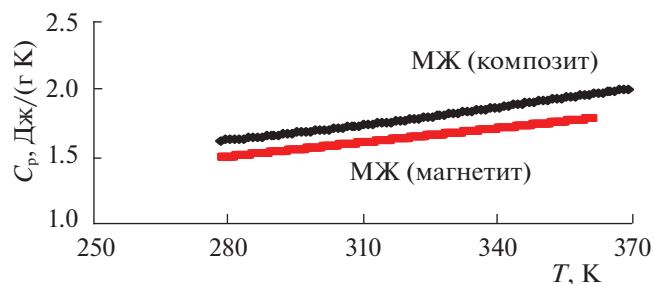
Таблица 1. Физико-химические свойства новой магнитной жидкости (293 К)

Параметр	МЖ (композит)	МЖ (магнетит) [9]
ρ , г/см ³	0.99	1.23
η , Па с	0.79	0.54
C	0.03	0.029
M , кА/м	12	12.9
d , нм	32	13
$S_{уд}$, м ² /г	117	108

Обозначения: d – средний размер частиц дисперсной фазы – усредненный размер частиц магнетита и композита магнетит/графен, C – объемная концентрация твердой магнитной фазы.

синтетического масла Алкарен Д24 ($T_{всп} = 240^\circ\text{C}$, ГОСТ 4333-87), а основное изменение массы происходит при 386.7°C , когда теряется порядка 74% образца, при этой температуре уходит вся органическая составляющая смеси.

Измерение вязкости магнитных жидкостей в отсутствии магнитного поля проводилось на ротационном вискозиметре Rheotest 2.1 (MLW, Germany), с использованием конусо-пластинчатого измерительного устройства в диапазоне скоростей сдвига от 2 до 4860 с^{-1} . На основании экспериментальных данных была построена реологическая кривая образца магнитной жидкости, которая в условиях сдвигового деформирования подчиняется общим закономерностям, характерным для структурированных систем. То есть с увеличением скорости деформации вязкость МЖ уменьшается в результате разрушения коагуляционной структуры, достигая некоторого наименьшего значения. В результате образуется устойчивая структура. Было установлено, что величина вязкости МЖ с добавкой графена увеличивается по сравнению с вязкостью жидкости приготовленной на основе чистого магнетита с 0.54 Па с [9]

**Рис. 3.** Температурные зависимости удельной теплоемкости новой магнитной жидкости.

до 0.79 Па с . Это закономерно, поскольку добавление твердого компонента с частицами больших размеров (размер чешуйки графена порядка 100 мкм) приводит к увеличению вязкости системы.

Размер частиц композита в составе магнитной жидкости был определен на анализаторе размера частиц Zetasizer nano ZS (Malvern Instruments Ltd, UK), данные приведены в таблице 1. Установлено, что средний размер частиц дисперсной фазы в исследуемой жидкости больше, чем размер частиц магнетита в жидкости сравнения (без добавок графена). Из-за добавки 10% крупных частиц графена величина среднего размера частиц дисперсной фазы увеличилась. Кроме этого в таблице 1 приведены основные физико-химические свойства образца новой магнитной жидкости.

Удельную теплоемкость новой магнитной жидкости измеряли на калориметре DSC 204 F1 Phoenix calorimeter (NETZSCH, Germany) с датчиком при температурах $280\text{--}380\text{ К}$ (рис. 3).

В нулевом магнитном поле удельная теплоемкость образца увеличивается от 1.5 до 2.1 (Дж/(г·К)) с ростом температуры. Температурная зависимость удельной теплоемкости МЖ на основе композита магнетита с добавкой графена имеет аналогичный характер с магнетитовой магнитной жидкостью, однако, несмотря на небольшое количество графена в МЖ значения ее теплоемкости выше на 13% в исследуемом диапазоне температур.

Таким образом, получен устойчивый образец магнетитовой магнитной жидкости. В качестве добавки к магнитной фазе впервые был использован композит магнетита с восстановленным оксидом графена. Проведено изучение закономерностей изменения свойств новой магнитной жидкости. Изучена удельная поверхность и определен размер частиц магнитной фазы. Исследованы физико-химические свойства магнитной жидкости. Определены: плотность, вязкость, намагниченность насыщения, удельная теплоемкость, проведен термogravиметрический анализ. На основании полученных данных было установлено, что небольшая добавка графена в процессе синтеза магнетита оказывает влияние на удельную поверхность магнитной фазы, термостабильность, вязкость и теплоемкость магнитной жидкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abbasov H. // J. Disp. Sci. Tech. 2020. 41. P. 1030. <https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1614040>
2. Doganay S., Alsangur R., Turgut A. // Mater. Res. Express. 2019. 6. P. 112003. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab44e9>

3. *Setoodeh N., Darvishi P., Lashanizadegan A. et al.* // J. Disp. Sci. Tech. 2020. 41. P. 1616.
<https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1634581>
4. *Liu D., Zhang X., Tian F. et al.* // J. Disp. Sci. Tech. 2020.
<https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1844745>
5. *Xie G., Xi P., Liu H. et al.* // J. Mater. Chem. 2012. 22. P. 1033.
6. *Кулакова И.И., Лисичкин Г.В.* // Журн. орган. химии. 2020. 90. С. 1601.
7. *Теплых А.Е., Богданов С.Г., Герасимов Е.Г. и др.* // Физ. мет. металловед. 2016. 117. С. 163.
8. *Prabhakaran T., Udayabhaskar R., Mangalaraja R.V. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2019. 123. P. 25844.
9. *Borin D.Y., Korolev V.V., Ramazanova A.G. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2016. 416. P. 110.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.05.024>
10. *Korolev V.V., Ramazanova A.G., Balmasova O.V. et al.* // Изв. вузов. Хим. хим. техн. 2020. 63. С. 12.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206305.6148>
11. *Иони Ю.В., Воронов В.В., Наумкин А.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2015. 60 (6). С. 783.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X15060069>