

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 544.3.032.5

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА МАГНЕТИТОВЫХ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ С ДОБАВКОЙ ГРАФЕНА

© 2023 г. А. Г. Рамазанова^{1,*}, В. В. Королев¹, О. В. Балмасова¹, Н. А. Фомина¹

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

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

Поступила в редакцию 27.09.2022 г.

После доработки 27.09.2022 г.

Принята к публикации 24.10.2022 г.

Проведен синтез композита магнетит/графен и магнитной жидкости на его основе. Изучены физико-химические и магнитотепловые свойства полученных образцов. Установлено, что в композите магнетит/графен наночастицы магнетита адсорбированы на поверхности графена в виде агрегатов. Выявлено, что удельная поверхность и объем пор композита магнетит/графен выше, чем значения для магнетита. Анализ реологических кривых магнитной жидкости характеризует ее структуру как однородную и указывает на равномерное распределение дисперсной фазы в дисперсионной среде. Установлено, что магнитная жидкость с композитом термостабильна до 210°C. Значения удельной теплоемкости синтезированного образца незначительно выше теплоемкости жидкости без добавок графена. Добавление в магнитную фазу магнитной жидкости незначительной части графена приводит к увеличению значения магнитокалорического эффекта в 2 раза и изменяет вид его температурной зависимости в изученном диапазоне температур.

DOI: 10.56304/S1992722323060110

ВВЕДЕНИЕ

С открытием графена в 2010 г. в геометрической прогрессии возросло количество научных работ, посвященных его исследованию и использованию, к настоящему времени вышло в свет более 130000 публикаций [1]. Графен – это двумерный (2D) слой sp^2 -гибридизированных атомов углерода, расположенных в виде гексагональной структуры. В 2D-плоскости сильные σ -связи образуют скелет графена, а π -связи, перпендикулярные плоскости, – двумерный электронный газ с линейной дисперсией зон вблизи уровня Ферми [2, 3]. Уникальная решетка и электронная структура обуславливают многие необычные свойства графена. Графен и материалы на его основе перспективны для использования в аэрокосмическом секторе, автомобильной промышленности, в электронике, биомедицине и здравоохранении. На базе графена созданы транзисторы, кантилеверы для атомно-силовой микроскопии, химические сенсоры и пр. [4–7]. В одних областях идут промышленные испытания отдельных элементов устройств, в других – мелкосерийные тестирования, а в биомедицине проводят углубленные исследования и даже клинические эксперименты с объектами, содержащими графен [1]. Графен как 2D-материал с идеальной структурой немагнитен, однако графен с различными дефектами и

гибридный графен могут проявлять магнетизм после различных обработок, таких как гидрирование, борирование, замещение молекул азотом и легирование гетероатомами [8, 9]. За последние 5 лет появилось несколько теоретических и экспериментальных работ, посвященных магнитотепловым свойствам графена и его композитов [10]. Суть явления магнитокалорического эффекта (МКЭ) заключается в адиабатическом изменении температуры образца при изменении внешнего магнитного поля. Мотивацией для интенсивного изучения МКЭ стала возможность создания гибридных материалов на основе графена с направленно изменяемыми магнитотепловыми свойствами [11]. Само по себе изучение МКЭ в магнитных материалах, в частности материалах на основе графена, чрезвычайно важно для решения фундаментальных задач магнетизма и физики твердого тела. МКЭ сопровождается изменением таких фундаментальных термодинамических величин, как энтропия, теплоемкость и теплопроводность. Это дает возможность получить информацию о магнитных фазовых переходах и о магнитном состоянии вещества.

В [12] впервые экспериментально в области комнатных температур обнаружили МКЭ чешуйчатого многослойного графена. При изменении индукции магнитного поля от 0 до 1.0 Тл наблюдается положительный МКЭ. При 298 К значение

МКЭ равно 0.016 К. Было установлено, что с ростом степени дефектности поверхности графена МКЭ увеличивается. Хотя магнитное упорядочение в образцах графена различного происхождения в литературе фиксировалось неоднократно, механизм возникновения ферромагнетизма в таких углеродных наноструктурах пока не выяснен. Прослеживается, однако, очевидная связь между магнетизмом и наличием дефектов различной природы в исследуемых образцах графена [13, 14].

Наличие магнитокалорических свойств у графена и принципиальной возможности в определенной степени управлять ими составляет перспективу для поиска и изучения гибридов на основе этих нанокристаллических форм с использованием в качестве дополнительных центров магнетизма известных ферромагнетиков, у которых можно ожидать большого МКЭ, в том числе при комнатной температуре [15, 16]. Недавно обнаружено, что граничный слой в композитах графен/ферромагнитный металл играет важную роль в графенспинтронных устройствах, что используется, например, в спиновых клапанах [17, 18]. Магнитные наноконструкции на основе графена по сравнению с другими носителями лекарственных средств отличаются возможностью бесконтактного управления ими в организме человека с помощью внешнего магнитного поля [19]. Все сказанное выше отражает актуальность представляемого исследования, отвечает нуждам прогресса в бытовом и техническом магнитном охлаждении, спинтронике, в диагностике и гипертермальной терапии в медицине.

В представленной работе проведены синтез композита магнетит/графен, синтез магнитной жидкости на его основе и изучение физико-химических и магнитотепловых свойств полученных образцов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Все химические вещества имели квалификацию чистоты ХЧ и ОСЧ и использовались без дополнительной очистки. Использованы следующие реактивы от Acros Organics: сульфат железа(II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99%), хлорид железа(III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%), раствор аммиака (NH_4OH , 25%), олеиновая кислота ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, 97%) и алкенил-янтарный ангидрид ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$, 80%). Восстановленный оксид графена (RGO) предоставлен профессором С.П. Губиным (ИОНХ РАН, Москва).

Кристаллическую структуру синтезированного композита магнетит/графен определяли рентгенографическим методом на мультифункциональном дифрактометре D2 PHASER (Bruker, Германия) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) и фокусирующей геометрией по Брэггу–Брентано с фиксированным модулем первичной щели и линейным позиционно-чувствительным счетчиком LYNXEY. Съемка проводилась в малых углах

$2\theta = 5^\circ - 80^\circ$ с шагом 0.02° и вращением гониометра 15 об./мин. Размер частиц определяли на анализаторе Zetasizer nano ZS (Malvern Instruments Ltd, UK). Морфологию поверхности изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Quattro S (Thermo Fisher Scientific Co., Чехия). Удельную поверхность и размер пор определяли методом адсорбции азота при 77 К на автоматическом анализаторе NOVAtouch (Quantachrome, США).

ИК-спектры синтезированной магнитной жидкости (МЖ) были получены на ИК-спектрофотометре VERTEX 80v (Bruker, Германия). Термогравиметрический анализ проводили на термомикровесах TG 209 F1 Iris (Netzsch, Германия).

Удельная теплоемкость МЖ была измерена на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия) с τ -сенсором в интервале температур 263–403 К. Экспериментальная погрешность удельной теплоемкости, определенная таким образом, составила 2%. Удельная теплоемкость определена в магнитном поле с помощью оригинального микрокалориметра [20]. Исследования проводили при температурах 288–350 К и в магнитных полях 0–1.0 Тл. Экспериментальная погрешность удельной теплоемкости, определенной в магнитном поле, составляла 3%. Отметим, что значения теплоемкости МЖ, полученные на калориметре DSC 204 F1 Phoenix, согласуются с данными, полученными на оригинальном микрокалориметре.

Магнитокалорический эффект МЖ изучали на оригинальном микрокалориметре [20]. Экспериментальная погрешность определения МКЭ не превышала 2%. Надежность используемого метода была проверена путем определения МКЭ металлического гадолиния (химическая чистота Gd – 98%), как описано в [20], и сравнения полученных результатов с данными [21].

Термодинамические расчеты магнитной жидкости. Количество тепла $Q_{\text{МКЭ}}$ (Дж/г), которое выделяется при воздействии магнитного поля, можно рассчитать по уравнению

$$Q_{\text{МКЭ}} = Q_J(\Delta T / \Delta T_J), \quad (1)$$

где Q_J (Дж/г) – Джоулево тепло, вводимое при калориметрическом эксперименте, ΔT_J (К) – изменение температуры калориметрической системы в результате введения Джоулева тепла, ΔT (К) – изменение температуры калориметрической системы в результате воздействия магнитного поля (МКЭ). Уравнение теплового баланса можно привести в виде

$$Q_{\text{МКЭ}} = m_{(\text{МЖ})} C_{p(\text{МЖ})} \Delta T_{\text{МКЭ}}, \quad (2)$$

где $\Delta T_{\text{МКЭ}}$ (К) – изменение температуры при МКЭ, $m_{(\text{МЖ})}$ (г) и $C_{p(\text{МЖ})}$ (Дж/г К) – масса и удельная теплоемкость МЖ. Величину изменения эн-

тропии изучаемой МЖ в магнитном поле ΔS (Дж/г К) рассчитывали, используя величину теплоемкости в нулевом магнитном поле по уравнению

$$\Delta S = -C_{p(\text{МЖ})}\Delta T_{\text{МКЭ}}/T. \quad (3)$$

Здесь $C_{p(\text{МЖ})}$ – удельная теплоемкость, $\Delta T_{\text{МКЭ}}$ – магнитокалорический эффект, T – абсолютная температура.

Получение композита магнетит/графен. Наночастицы магнетита с добавлением восстановленного оксида графена (RGO) были синтезированы в аммиачной дисперсии RGO путем соосаждения солей сульфата железа(II) и хлорида железа(III) избытком аммиака при температуре 298 К. Полученную суспензию многократно промывали дистиллированной водой до достижения значений электрической проводимости промывных вод, равных $1.77 \mu\text{S}/\text{см}$ [22]. Соотношение магнетит/RGO = 10/1.

Магнитную жидкость синтезировали путем стабилизации композита магнетит/RGO в дисперсионной среде, в качестве которой выбрали диалкилдифенил (синтетическое масло Алкарен Д24). Диалкилдифенилы обладают высокой термической стабильностью, низким давлением паров, низкой вязкостью, хорошими трибологическими характеристиками. Кроме того, они инертны и нетоксичны. Свежеприготовленный композит магнетит/RGO предварительно центрифугировали с целью удаления воды. Поверхность частиц стабилизировали мономолекулярным слоем поверхностно-активных веществ (ПАВ) и пептизировали в дисперсионной среде при температуре 85°C в течение 6–10 ч при ультразвуковом воздействии. Поверхностно-активным веществом была выбрана смесь олеиновой кислоты и алкенилянтарного ангидрида [23]. Использование этой смеси позволяет провести качественную стабилизацию поверхности частиц и получить МЖ, обладающую улучшенными характеристиками. В результате получили образец магнитной жидкости на основе магнетита с добавкой композита магнетит/RGO (образец 1). В качестве объекта сравнения рассматривали магнетитовую МЖ, синтезированную в [23] (образец 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Композит магнетит/RGO. Морфология поверхности графена (RGO), магнетита (Fe_3O_4) и композита магнетит/графен ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$) была охарактеризована с помощью СЭМ. Установлено, что порошок магнетита находится в агрегированном состоянии (рис. 1а). На рис. 1б видны многослойные чешуйки RGO с волнистой структурой поверхности. Размер чешуек RGO находится в пределах 100 мкм, что подтверждается дан-

ными [24]. После модификации RGO магнетитом на рис. 1в видны наночастицы Fe_3O_4 , адсорбированные на поверхности RGO в виде агрегатов размером 20–30 нм (рис. 1в, 1г). Наночастицы магнетита хорошо закреплены на поверхности листов RGO, что свидетельствует об образовании композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$.

Анализ рентгенограммы образца магнетита подтвердил его кристаллическую структуру. Проведенный анализ образца, содержащего композит магнетит/RGO, показал, что в образце присутствует графен, пик при $2\theta = 26.667$ относится к чистому графену [25]. Рентгенограмма композита магнетит/RGO и ее расшифровка приведены в [26].

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции–десорбции азота на поверхности магнетита, графена и композита магнетит/RGO.

Изотермы адсорбции N_2 на поверхности композита (рис. 2в) можно отнести к типу IV, с петлей гистерезиса типа H3, по классификации IUPAC. Петля гистерезиса на зависимости возникает вследствие наличия в образце мезопор [27]. Распределение пор по размерам, рассчитанное на основе теории ВЖН (Барретта–Джойнера–Халенды), свидетельствует о наличии микропор и дефектах поверхности образцов. Удельная поверхность (метод Брунауэра–Эммета–Теллера, БЭТ), объем пор и статистическая толщина слоя (ВЖН) представлены в табл. 1. При синтезе композита магнетит/RGO, в процессе диспергирования графена в растворе аммиака, происходит эксфолиация чешуек графена. При добавлении к аммиачной дисперсии графена водных растворов ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} происходит образование наночастиц Fe_3O_4 , которые адсорбируются на поверхности чешуек графена. В результате расклинивающего эффекта чешуек графена частицами Fe_3O_4 процесс эксфолиации графена усиливается, что приводит к увеличению удельной поверхности композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ по сравнению с магнетитом (рис. 1) ($S_{\text{уд}}$ (магнетита) = $109 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_{\text{уд}}$ (графена) = $70 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_{\text{уд}}$ (композит) = $137 \text{ м}^2/\text{г}$). Значения полученных величин свидетельствуют о развитой поверхности образцов. Увеличение объема пор (табл. 1) в первую очередь обусловлено образованием вторичных пор между наночастицами Fe_3O_4 и листами графена, а также плотной укладкой листов графена, распределенных между наночастицами магнетита [28]. Для проверки данных выводов провели расчет статистической толщины адсорбционной пленки по t-методу Хэлси (табл. 1), который совместно с проведенным выше анализом адсорбционных данных показал, что графен в составе композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ находится в виде отдельных чешуек, не скрепленных между собой (рис. 2б).

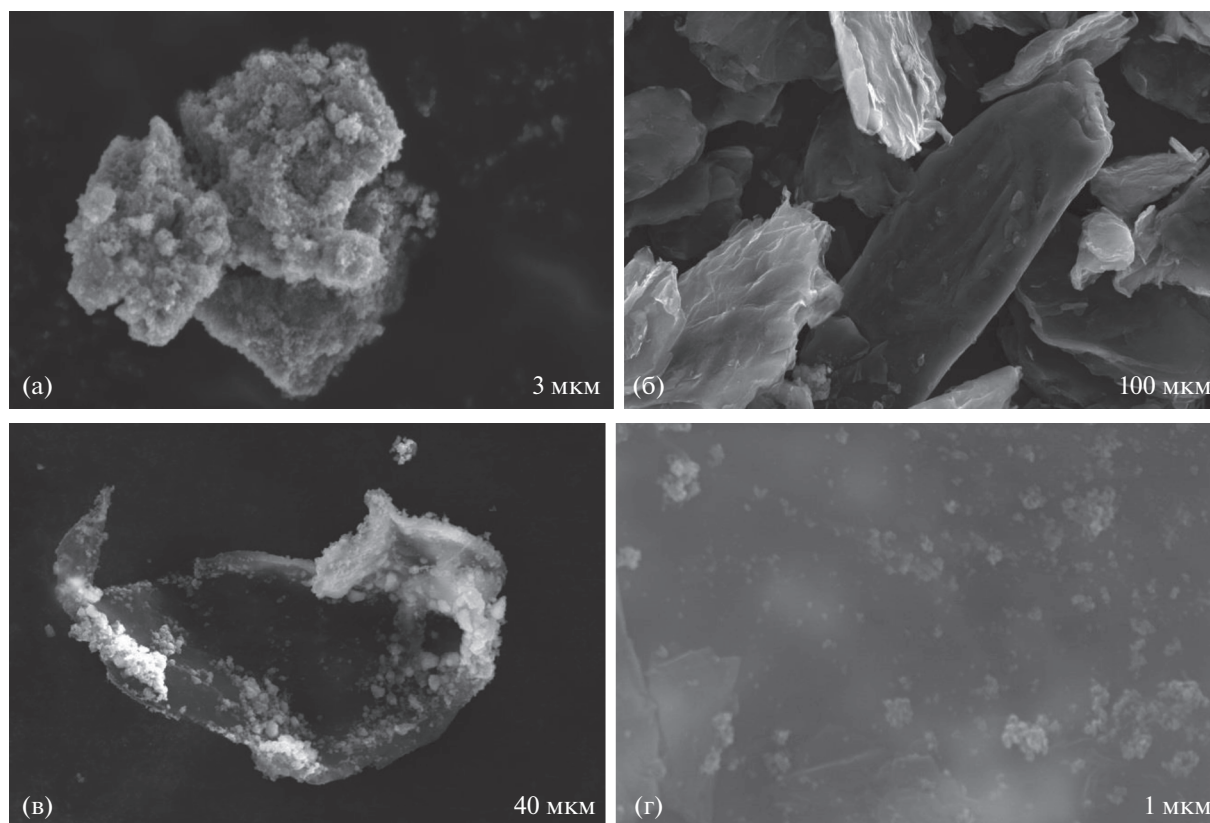


Рис. 1. СЭМ-изображения Fe_3O_4 (а), RGO (б), RGO/ Fe_3O_4 (в, г).

Магнитная жидкость. С целью идентификации и изучения строения полученного образца 1 провели ИК-спектроскопическое исследование RGO и магнитной жидкости в средней ИК-области ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$). ИК-спектр МЖ (образец 1) представлен на рис. 3. ИК-спектроскопия не является хорошим характеристическим методом для идентификации графена [29]. Тем не менее на рис. 3 (вставка) приведен ИК-спектр графена, полученный при исследовании RGO, используемого при синтезе композита магнетит/графен. В табл. 2 приведена расшифровка спектра графена, сделанная на основе данных [30–33].

На ИК-спектре образца 1 (рис. 3) нет широкой полосы в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, что свидетель-

ствует об отсутствии воды в образце. Полосы $2950\text{--}2850\text{ см}^{-1}$ относятся к СН-валентным колебаниям и в процессе синтеза МЖ не изменяются. Узкая полоса с максимумом 1707 см^{-1} относится к валентным колебаниям С=О карбоксильной группы олеиновой кислоты. В [34] было установлено, что олеиновая кислота хемосорбируется на поверхности магнетита, что приводит к исчезновению данной полосы в спектре МЖ. На рис. 3 данная полоса присутствует в спектре образца 1, что свидетельствует о физической адсорбции ПАВ на поверхности композита магнетит/графен в отличие от чистого магнетита. Двойной пик с максимумами интенсивности $619, 560$ и 435 см^{-1} можно отнести к колебаниям кристаллической

Таблица 1. Параметры изотерм адсорбции–десорбции N_2 на поверхности сухих образцов

Образец/Параметр	Магнетит	Графен	Композит магнетит/графен
$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{ г}$ (БЭТ)	109	70	137
$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{ г}$ (ВЛН)	99	36	144
Объем пор, $\text{ см}^3/\text{ г}$ (ВЛН)	0.21	0.06	0.28
Статистическая толщина, нм (ВЛН)	0.4–1.87	0.32–1.86	0.4–1.90

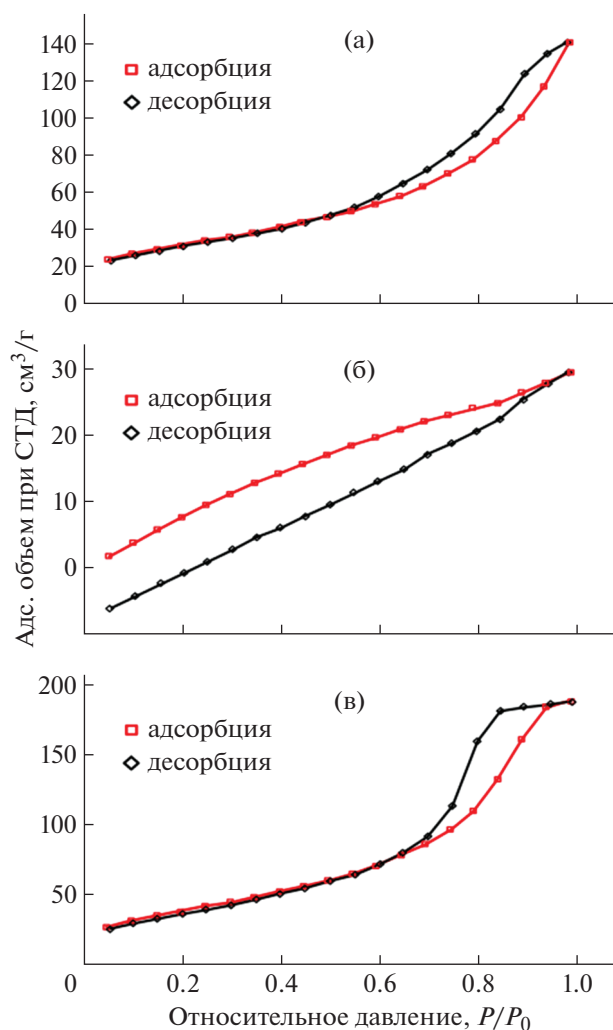


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции азота на поверхности магнетита (а), графена (б) и композита магнетит/графен (в).

решетки магнетита (Fe_3O_4) [34]. Интегральные интенсивности полос относятся как 2:1, что соответствует стехиометрическому соотношению оксидов трех- и двухвалентного железа соответственно ($\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$).

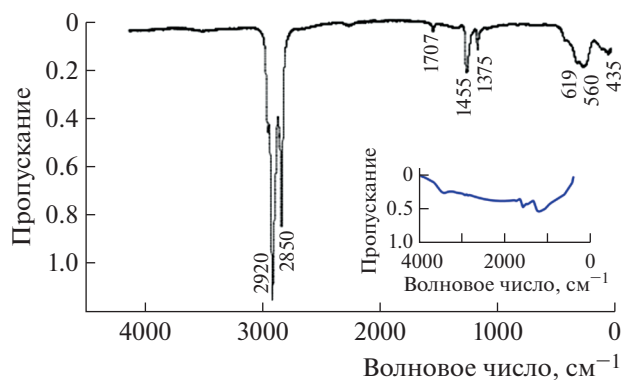


Рис. 3. ИК-спектр магнитной жидкости (образец 1).

В результате измерения вязкости образца 1 построена кривая зависимости вязкости от скорости сдвига при 293 К (рис. 4).

Вид реологической кривой, представленный на рис. 4, характерен для структурированных систем, которые в условиях сдвигового деформирования образуют устойчивую структуру. Анализируя полученную зависимость, установили, что в результате разрушения внутренней структуры МЖ вязкость последней уменьшается с увеличением скорости деформации. На кривой видно, что, начиная со скорости сдвига $\sim 1500 \text{ с}^{-1}$, вязкость полученных образцов не изменяется вплоть до 4860 с^{-1} . В МЖ формируются агрегаты из стабилизированных частиц (например, цепочечные), оказывающие значительное влияние на свойства МЖ. Такой вид зависимости характерен для структурированных систем, он показывает увеличение степени разрушения структуры образующихся агрегатов [35]. Однако кривые течения, показывающие зависимость между скоростью и напряжением сдвига, имеют вид, характерный для ньютоновской жидкости (рис. 4, вставка). Это говорит об однородной структуре и равномерном распределении дисперсной фазы в дисперсионной среде в синтезированной МЖ. Кроме того, было установлено, что вязкость МЖ на основе композита

Таблица 2. Возможные отнесения характеристических частот ИК-спектра графена

Волновое число, см⁻¹	Возможное отнесение характеристической частоты
4000–400	нет пиков для чисто графеновой структуры
3450–3350	связь (O–H) оксида графена, OH-группа в C–OH или молекулы воды
1750	связь (C=O) оксида графена, или –COOH-группа
1575–1560	связь (C=C) восстановленного оксида графена, или ароматическое кольцо
1180	связь (C–O) оксида графена, или –COOH-группа
1080	связь (C–O) оксида графена, или –COOH, или –O-группы

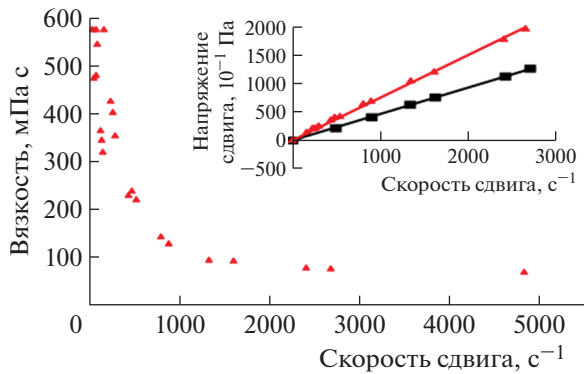


Рис. 4. Зависимость вязкости магнитной жидкости (образец 1) от скорости сдвига.

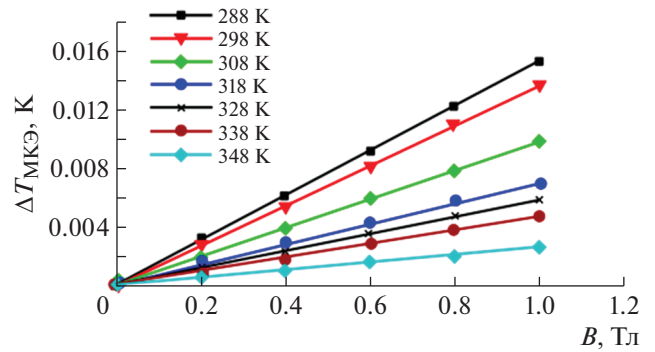


Рис. 5. Полевая зависимость магнитокалорического эффекта образца 1. Температуры эксперимента приведены на графике.

магнетите/RGO (образец 1) выше вязкости жидкости на основе магнетита (образец 2) [26].

Исследование термической устойчивости образца 1 было проведено на термомикровесах TG 209 F1 Iris (Netzsch, Германия). Установлено, что исследуемая МЖ термостабильна до 210°C, до этой температуры не наблюдается убыли массы [26]. При этом подтвердилось, что в образце отсутствует вода, поскольку при температуре до 100°C уменьшения массы образца не происходит.

Основные свойства образцов МЖ приведены в табл. 3.

Определение удельной теплоемкости синтезированного образца 1 проведено в отсутствие магнитного поля. Установлено, что значения удельной теплоемкости образца 1 незначительно выше теплоемкости жидкости без добавок графена. Например, при 278 К эти величины составляют 1.61 Дж/г · град (образца 1) и 1.48 Дж/г · град (образца 2). Удельная теплоемкость образца 1 в интервале температур от 260 до 400 К увеличивается от 1.5 до 2.1 Дж/г град [26]. Вид температурной зависимости удельной теплоемкости коррелирует с другими образцами МЖ, например [23].

На рис. 5 приведены экспериментально полученные полевые зависимости МКЭ образца 1 при различных температурах. Линейные уравнения,

описывающие данную зависимость, имеют вид: $\Delta T_{МКЭ} (288 \text{ К}) = 0.0153 \cdot B$, $\Delta T_{МКЭ} (298 \text{ К}) = 0.0137 \cdot B$, $\Delta T_{МКЭ} (308 \text{ К}) = 0.0099 \cdot B$, $\Delta T_{МКЭ} (318 \text{ К}) = 0.0069 \cdot B$, $\Delta T_{МКЭ} (328 \text{ К}) = 0.0059 \cdot B$, $\Delta T_{МКЭ} (338 \text{ К}) = 0.0048 \cdot B$, $\Delta T_{МКЭ} (348 \text{ К}) = 0.0026 \cdot B$.

Температурная зависимость теплоты, которая выделяется при воздействии магнитного поля $Q_{МКЭ}$, представлена на рис. 6. Используя полученные данные $Q_{МКЭ}$, по уравнению (1) и (2) рассчитали величины МКЭ магнитной жидкости.

Температурная зависимость МКЭ магнитных жидкостей представлена на рис. 7 (вставка). В целом температурная зависимость МКЭ образца 1 повторяет вид температурной зависимости теплоты (рис. 6). Зависимость имеет классический вид, т.е. с ростом индукции магнитного поля значения МКЭ образца 1 увеличиваются, а с ростом температуры – уменьшаются (рис. 7).

Однако при сравнении величин МКЭ образцов 1 и 2 выявлено, что добавление в магнитную фазу МЖ даже незначительной части (10%) графена (МКЭ графена – рис. 7, кривая 1) приводит к увеличению значения МКЭ магнитной жидкости. Так, при 288 К МКЭ увеличивается в 2 раза ($\Delta T_{МКЭ} (\text{образец 1}) = 0.015 \text{ К}$, $\Delta T_{МКЭ} (\text{образец 2}) = 0.007 \text{ К}$) и изменяется вид зависимости образца 1 в изученном диапазоне температур. Обнаружен-

Таблица 3. Основные свойства образцов магнитной жидкости при 296 К

Параметр	Образец 1	Образец 2 [23]
Плотность (г/см³)	0.99	1.23
Вязкость (Па·с)	0.79	0.54
Объемная концентрация твердой фазы	0.03	0.029
Намагниченность насыщения, кА/м	12	12.9
Размер твердой магнитной фазы, нм	32	13

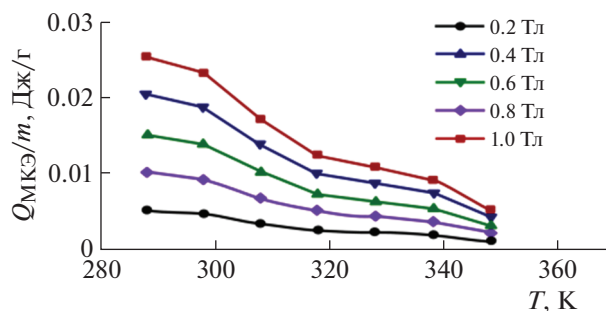


Рис. 6. Температурная зависимость количества тепла, выделившегося при воздействии магнитного поля на образец 1. Индукция магнитного поля указана на графике.

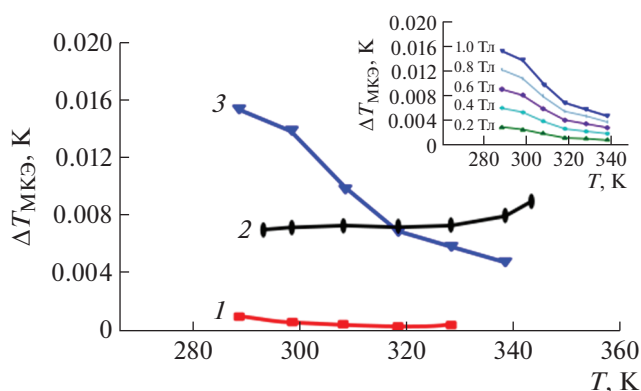


Рис. 7. Температурная зависимость магнитокалорического эффекта графена (1), образца 2 (2) и образца 1 (3) при изменении магнитного поля от 0 до 1 Тл.

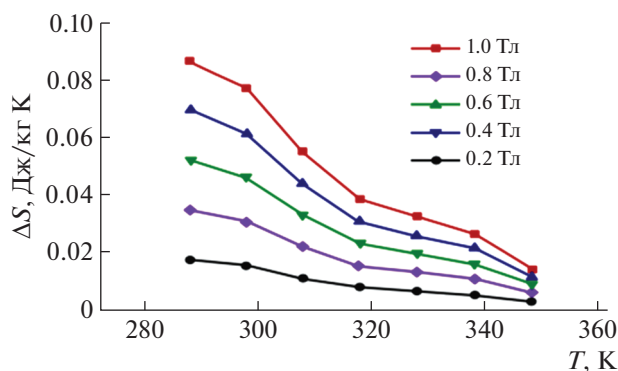


Рис. 8. Температурная зависимость энтропии образца 1 при различных индукциях магнитного поля. Индукции магнитного поля указаны на графике.

ный эффект подтверждает предположения о возможности использования гибридов графена с магнитными наночастицами в технике, например в спиновых клапанах [36] и медицине.

На рис. 8 представлена температурная зависимость изменения энтропии образца 1 при различных индукциях магнитного поля, рассчитанная по уравнению (3). С увеличением температуры значения ΔS уменьшаются при всех магнитных полях.

На рис. 7 обращает на себя внимание обратный ход температурной зависимости МКЭ образца 2 (кривая 2) по сравнению с образцом 1. То есть с увеличением температуры значения МКЭ резко уменьшаются, причем с увеличением магнитного поля от 0 до 1 Тл это уменьшение становится более очевидным. Такого уменьшения не наблюдается для МЖ без добавленного графена. Влияние небольшого количества добавки графена на температурный ход МКЭ требует дополнительного магнитокалорического исследования водных суспензий композита магнетит/графен и сравнения их с водной суспензией магнетита. Упрощение сложной многокомпонентной системы магнитного коллоида (магнитной жидкости) с исключением из ее состава ПАВ и дисперсионной среды с мощной π -электронной системой позволит сделать обоснованные выводы о влиянии графена на свойства магнитных коллоидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез композита магнетит/графен в соотношении 10/1 и магнитной жидкости на его основе. Морфология поверхности графена (RGO), магнетита (Fe_3O_4) и композита магнетит/графен ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$) охарактеризована с помощью СЭМ. Установлено, что наночастицы Fe_3O_4 адсорбированы на поверхности графена в виде агрегатов размером 20–30 нм. Изучены свойства поверхности магнетита, графена и композита магнетит/графен методом низкотемпературной адсорбции азота. Получены изотермы адсорбции–десорбции N_2 на поверхности сухих образцов, определены параметры изотерм адсорбции: удельная поверхность, объем пор и статистическая толщина адсорбционного слоя. На основании данных по адсорбции азота установлено, что удельная поверхность и объем пор композита магнетит/графен выше этих значений для магнетита. Изучены физико-химические свойства (плотность, вязкость, намагниченность насыщения) магнитных жидкостей с композитом магнетит/графен и без него, определены объемные концентрации твердой фазы и размер частиц магнитной фазы.

В присутствии композита магнетит/графен наблюдается увеличение вязкости МЖ. Вид кривых течения характеризует ее однородную структуру и равномерное распределение дисперсионной фазы в дисперсионной среде. Магнитная жидкость с композитом графена термостабильна до 210°C. В изученном интервале температур и маг-

нитных полей определены магнитотепловые характеристики МЖ на основе композита магнетит/графен (теплоемкость, МКЭ и изменение энтропии при воздействии магнитного поля). Значения ее удельной теплоемкости незначительно выше теплоемкости жидкости без добавок графена. Ход температурных зависимостей МКЭ и ΔS идентичен при всех магнитных полях, т.е. имеет место уменьшение их значений с увеличением температуры, которые в большей степени проявляются с увеличением магнитного поля. Добавление в магнитную фазу магнитной жидкости графена изменяет ход температурной зависимости МКЭ на обратный, т.е. с увеличением температуры значения МКЭ резко уменьшаются. По-видимому, для объяснения аномального хода температурной зависимости МКЭ в магнитной жидкости с композитом магнетит/графен необходимы дополнительные магнитотепловые исследования, что позволит сделать обоснованные выводы о влиянии графена на свойства магнитных коллоидов.

Работа частично выполнена при помощи научного оборудования “Верхневолжского центра коллективного пользования физико-химических исследований” и поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (№ 23-23-00276).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ferrari A.C., Bonaccorso F., Fal'ko V. et al. // *Nanoscale*. 2015. V. 7. P. 4598. <https://doi.org/10.1039/C4NR01600A>
2. Зуатдинов А.М. // *Вестн. ДВО РАН*. 2019. № 6. С. 23. <https://doi.org/10.25808/08697698.2019.208.6.002>
3. Abergel D., Apalkov V., Berashevich J. et al. // *Adv. Phys.* 2010. V. 59. P. 261. <https://doi.org/10.1080/00018732.2010.487978>
4. Schwiezz F. // *Nat. Nanotechn.* 2010. V. 5. P. 487. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.893>
5. Pallecchi E., Benz C., Betz A.C. et al. // *Phys. Lett.* 2011. V. 99. P. 113502. <https://doi.org/10.1063/1.36331054>
6. Rasuli R., Zad A.I., Ahadian M.M. // *Nanotech.* 2010. V. 21. P. 185503. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/18/185503>
7. Shedin F., Geim F.R., Morozov S.V. et al. // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. № 9. P. 652. <https://doi.org/10.1038/nmat1967>
8. Shulga Y.M., Baskakov S.A., Baskakova Y.V. et al. // *J. Power Sources*. 2015. V. 279. P. 722. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.032>
9. Robinson J.T., Burgess J.S., Junkermeier C.E. et al. // *Nano Lett.* 2010. V. 10. № 8. P. 3001. <https://doi.org/10.1021/nl101437p>
10. Alisultanov Z.Z., Paix L.S., Reis M.S. // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 105. P. 232406. <https://doi.org/10.1063/1.4903833>
11. Елисеева Н.С., Кузубов А.А., Овчинников С.Г. и др. // *Письма в ЖЭТФ*. 2012. Т. 95. № 11. С. 633.
12. Korolev V.V., Ramazanova A.G., Balmasova O.V. et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. V. 476. P. 604. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.12.066>
13. Wang D., Zhang Z., Zhang J. et al. // *Carbon*. 2015. V. 94. P. 996. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.07.082>
14. Masrour R., Jabar A. // *Synth. Met.* 2021. V. 273. P. 116694. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116694>
15. Volodin A.A., Arbuzov A.A., Fursikov P.V. et al. // *Macroheterocycles*. 2021. V. 14. № 2. P. 180. <https://doi.org/10.6060/mhc201129v>
16. Теплых А.Е., Богданов С.Г., Герасимов Е.Г. и др. // *Физика металлов и металловедение*. 2016. Т. 117. № 2. С. 163. <https://doi.org/10.7868/S001532301602011X>
17. Si C., Sun Zh., Liu F. // *Nanoscale*. 2016. V. 8. P. 3207. <https://doi.org/10.1039/C5NR07755A>
18. Пронин И.И., Дунаевский С.М., Лобанова Е.Ю. и др. // *ФТТ*. 2017. Т. 59. № 10. С. 2037. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2017.10.44977.130>
19. Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. // *Журн. орган. химии*. 2020. Т. 90. № 10. С. 1601. <https://doi.org/10.31857/S0044460X20100157>
20. Korolev V.V., Korolev D.V., Ramazanova A.G. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. V. 136. P. 937. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7704-y>
21. Tishin A.M., Spichkin Y.I. *The Magnetocaloric Effect and Its Applications*. Bristol and Philadelphia: IoP Publishing, Ltd, 2003. 475 p.
22. Borin D.Y., Korolev V.V., Ramazanova A.G. et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. V. 416. P. 110. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.05.024>
23. Korolev V.V., Ramazanova A.G., Balmasova O.V. et al. // *Изв. вузов. Хим. и хим. технол.* 2020. Т. 63. № 5. С. 12. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206305.6148>
24. Губин С.П., Ткачев С.В. *Графен и родственные наноформы углерода*. М: ЛЕНАНД, 2015. 112 с.
25. Иони Ю.В., Воронов В.В., Наумкин А.В. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2015. Т. 60. № 6. С. 783. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15060069>
26. Королев В.В., Рамазанова А.Г., Ефимова К.В. и др. // *Журн. физ. химии*. 2022. Т. 96. № 4. С. 543. <https://doi.org/10.1134/S0036024422040161>
27. Tan B., Lehmler H.J., Vyas S.M. et al. // *Adv. Mater.* 2005. V. 17. P. 2368. <https://doi.org/10.1002/adma.200500344>
28. Guo Sh., Li D., Zhang L. et al. // *Biomaterials*. 2009. V. 30. P. 1881. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.12.042>
29. Tucureanu V., Matei A., Avram A.M. // *Crit. Rev. Analyt. Chem.* 2016. V. 46. № 6. 502. <https://doi.org/10.1080/10408347.2016.1157013>

30. *Dhanapal K., Raman M., Kamatchi R. et al.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2021. V. 144. P. 233.
<https://doi.org/10.1007/s10973-020-09585-z>
31. *Axet M.R., Dechy-Cabaret O., Durand J. et al.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 308. P. 236.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.06.005>
32. *Сугурбекова Г.К., Кудайбергенова Р.М., Мурзакасымова Н.С.* // *Bulletin L.N. Gumilyov ENU.* 2019. Т. 1. № 126. С. 48.
<https://doi.org/10.32523/2616-6771-2019-126-1-48-54>
33. *Setoodeh N., Darvishi P., Lashanizadegan A. et al.* // *J. Disp. Sci. Tech.* 2020. V. 41. № 11. P. 1616.
<https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1634581>
34. *Шмелева Л.А., Савина Л.Н., Дюповкин Н.И. и др.* // *Изв. вузов. Хим. хим. технол.* 1995. Т. 38. № 6. С. 71.
35. *Wang S., Yang C., Bian X.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2012. V. 324. P. 3361.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.05.055>
36. *Ito A., Tanaka K.* // *Carbon Nanotubes and Graphene (Second Edition)* / Eds. Tanaka K., Lijima S. Kyoto: Elsevier Science Ltd., 2014. P. 253.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098232-8.00011-5>