

# Исследование электропроводности магнитных жидкостей

А. И. Жакин\*, А. Е. Кузько\*\*, А. П. Кузьменко\*\*\*, Мью Мин Тан\*\*\*\*

«Юго-Западный государственный университет»,  
г. Курск, 305040, Россия, \*e-mail: [zhakin@mail.ru](mailto:zhakin@mail.ru), \*\*e-mail: [kuzko@mail.ru](mailto:kuzko@mail.ru)  
\*\*\*e-mail: [apk3527@mail.ru](mailto:apk3527@mail.ru), \*\*\*\*e-mail: [tawywarthar@yandex.ru](mailto:tawywarthar@yandex.ru)

Поступила в редакцию 28.06.2021

После доработки 09.08.2021

Принята к публикации 11.08.2021

Исследованы эффекты электропроводности магнитных жидкостей (МЖ) как при наличии, так и отсутствии внешнего магнитного поля (МП). Показано, что в МЖ на основе магнетитовых ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) магнитных наночастиц (МНЧ), покрытых поверхностно активной добавкой – олеиновой кислотой (ОК), токопроводящие ионы образуются молекулами ОК в диссоциационных и электрохимических процессах. Доказана определяющая роль электрохимических реакций молекул ОК на поверхности химически активных Cu электродов, формирующих инжекционную проводимость. анализирована анизотропия электропроводности МЖ во внешнем МП при химически активных и индифферентных электродах. Дана интерпретация нестационарных ионных процессов в приэлектродных слоях, обуславливающих кинетику МНЧ и автоволны в тонких слоях МЖ.

*Ключевые слова:* ион, диполь, поляризация, диэлектрическая проницаемость, магнитная жидкость, магнитное поле, напряженность, электрический ток, электрохимическая реакция, инжекция зарядов, ионные волны

УДК 532.5: 537.58:537.84:538.3: 541.24

<https://doi.org/10.52577/eom.2022.58.1.41>

## ВВЕДЕНИЕ

В электрогидродинамике довольно часто встречаются слабоконцентрированные растворы ионно-дипольных жидкостей, к которым относятся углеводородные магнитные жидкости (МЖ). Носителями зарядов в таких системах являются ионы, ионные пары и ионные комплексы [1]. Поэтому теория электропроводности МЖ должна основываться на классических достижениях физической химии [1–4]. Усложняющим фактором при исследовании электропроводности МЖ является их коллоидная структура, образованная магнитными наночастицами (МНЧ) размером 3–15 нм (магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , феррит  $\text{MnZn}$ , кобальт и др.), которые для предотвращения агломерации покрываются поверхностно-активными веществами (ПАВ) [5–7]. Химическая активность молекул ПАВ обуславливает электропроводность МЖ по двум механизмам – объемной генерации зарядов за счет диссоциационных процессов и контактной генерации зарядов за счет электрохимических реакций. Кроме того, прохождение ионов в объеме коллоидной системы усложняется взаимодействием ионов с магнитными наночастицами, покрытыми ПАВ.

В данной работе приводятся результаты исследований электропроводности МЖ при химически активных (Cu) и индифферентных электродах. Изучается проводимость МЖ как при наличии внешнего магнитного поля (МП), так и в его отсутствии. Анализ основывается на традиционных методах исследований (измерения

вольт-амперной характеристики – ВАХ и др.) и методах нанотехнологии, позволяющих детализировать механизмы генерации зарядов, формирующих электропроводность МЖ.

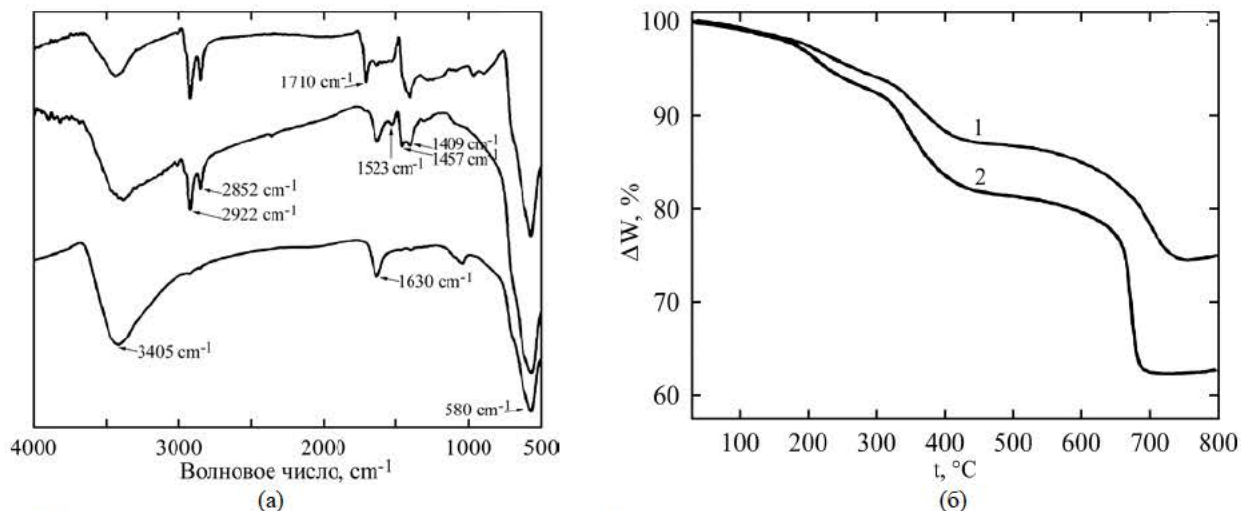
## ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ

### О МИКРОСКОПИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ МЖ

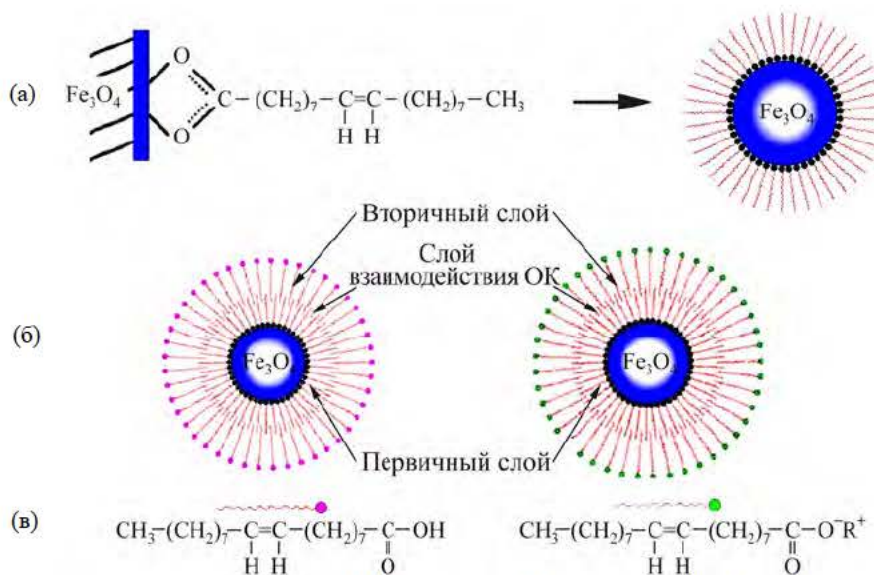
Электропроводность МЖ обуславливается ее микроскопической структурой, которая включает следующие проблемы: 1) каков механизм взаимодействия магнетитового ядра ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) с молекулами олеиновой кислоты (ОК), 2) как взаимодействуют заряды с МНЧ, 3) как структурируются МНЧ в объеме МЖ. Знание этих свойств МЖ позволяет определить, во-первых, кинетику реакций на электродах, во-вторых, закономерности токопрохождения ионов в объеме МЖ и, наконец, ионную структуру МНЧ. Поэтому для дальнейших исследований необходимо рассмотреть современные представления о микроструктуре МЖ.

### Структура МНЧ

Под структурой МНЧ будем понимать элементный состав магнитных ядер, их кристаллическую структуру и адсорбционную структуру ПАВ на поверхности ядер (см. ниже (1)). Эти характеристики формируются уже на этапе синтеза МЖ. Наиболее распространенными являются химические методы синтеза МНЧ, описанные, например, в [5–7]. Существенным недостатком ранних методик [5–7] является значительная дисперсия размеров МНЧ.



**Рис. 1.** Результаты ИК анализа (а): 1 – голые магнетитовые МНЧ; 2 – с недостатком ОК; 3 – с избытком ОК. Результаты ТГА (б):  $\Delta W$ , % – потеря веса покрытых ОК МНЧ при нагревании; 1 – с недостатком ОК; 2 – с избытком ОК [14].



**Рис. 2.** Реконструкция структуры магнетитовых МНЧ, по данным ИК анализа и ТГА (рис. 1); (а) – химическая адсорбция молекул ОК с образованием олеата железа при недостатке ОК; (б) – двухслойные структуры МНЧ при избытке молекул ОК; (в) – возможные химические формулы молекул ОК и их производных во втором слое [14].

**Таблица 1.** Параметры наночастиц и наногранул (размеры гранул во всех МГНК рассчитаны по уравнению Дебая-Шеррера)

Образец	Диаметр нанокластера, нм	Диаметр гранулы, нм	Коэрцитивная сила, Э	Намагниченность при 20 кЭ, эрг/г
S1	16	7,5	0,25	53,8
S2	32	9,0	0,57	60,4
S3	53	11,6	19,1	65,3
S4	80	17,2	35,1	67,8

В последнее время химические методы усовершенствованы (см. обзорные статьи [8, 9] и оригинальные работы [10–13]), что позволило получить более однородные МЖ. Химический метод на основе водного раствора хлоридов железа  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  в щелочной водной среде, при котором образующиеся ядра магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  выпадают в осадок в виде наночастиц [5–7],

является наиболее распространенным вплоть до настоящего времени. Стабилизация ядер магнетита производится после промывки порошка МНЧ деионизованной водой с последующей выдержкой в смеси воды с ОК при температуре 60–80 °С и интенсивном перемешивании. Исследование МЖ, полученной таким методом, методами инфракрасной (ИК) спектроскопии

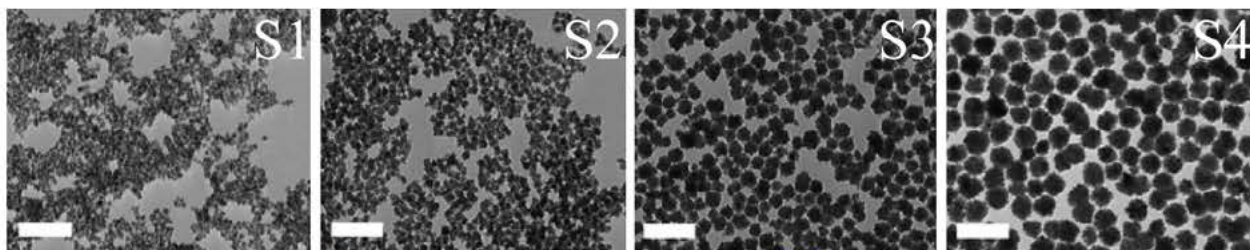


Рис. 3. ПЭМ изображения МГНК при различных размерах гранул в табл. 1 (шкала во всех изображениях 200 нм).

Таблица 2. Параметры МНЧ в различных образцах МЖ на основе  $\text{Fe}_{0,75}\text{C}_{0,25}$ ;  $a_{\text{TEM}}$  – размер МНЧ, по данным ПЭМ,  $a_{\text{M}}$  – размер магнитного ядра;  $\mu$  – магнитный момент МНЧ ( $\mu = 4\pi a_{\text{M}}^3 M_s / 3$ ,  $M_s = 1,49 \times 10^6$  А/м) [23]

Образец	$a_{\text{TEM}}$ (нм)	$a_{\text{M}}$ (нм)	$\mu$ ( $\text{Am}^2 \times 10^{19}$ )
A	$2,1 \pm 0,3$	1,3	0,123
B	$6,0 \pm 0,74$	4,1	4,149
C	$6,6 \pm 1,1$	5,1	8,38
D	$6,9 \pm 1,00$	6,0	13,19
E	$8,2 \pm 1,5$		

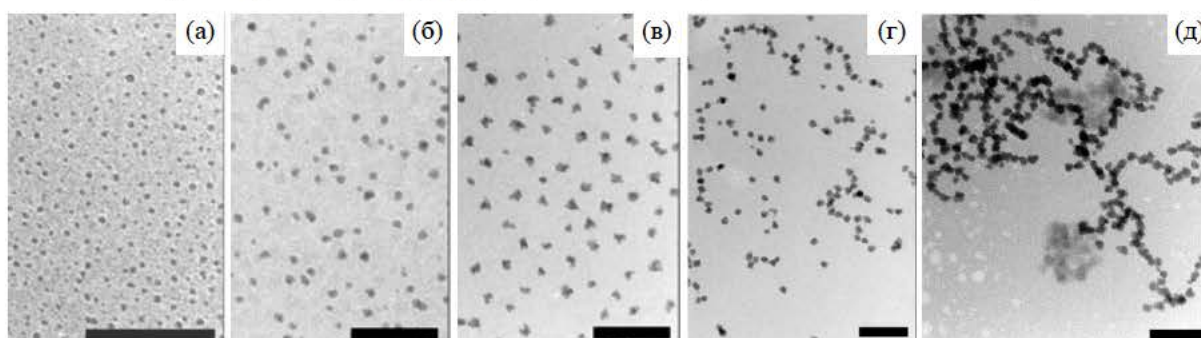


Рис. 4. КриоПЭМ изображения образцов, представленных в табл. 1, без внешнего МП. Шкала изображения во всех образцах составляет 100 нм [23].

(рис. 1а) и термогравитационного анализа – ТГА (рис. 1б), показало [14], что покрытие магнетитовых МНЧ молекулами ОК может быть однослойным и двухслойным (рис. 2). Первый слой присоединяется карбоксильной группой к магнетиту, образуя олеат железа, так что углеводородный хвост направлен в объем несущей жидкости (рис. 2а и ниже рис. 6). По этой причине такие МНЧ с однослойным покрытием легко диспергируются в углеводородных растворителях (например, керосине, форвакуумном масле и др.) и не растворяются в полярных (вода, углеводородные спирты и др.). Однослойные покрытия получаются при недостатке ОК (20% от массы МНЧ). При избытке ОК (50% от массы МНЧ) образуются двухслойные покрытия МНЧ молекулами ОК (рис. 2б). Подробный анализ расшифровки спектров дан в [14], а здесь укажем, что в спектре 1 на рис. 1а непокрытый магнетит характеризуется тремя линиями поглощения  $3400$ ,  $1630$  и  $580$   $\text{cm}^{-1}$ . При недостатке ОК в спектре 2 на рис. 1 появляются две новые полосы  $1457$  и  $1523$   $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие симметричным и антисимметричным колебаниям группы  $-\text{COO}^-$ , которая обуславливает ионную связь с ионом железа в магнетите (рис. 2а), что говорит о химической

адсорбции молекул ОК на поверхность магнетитового ядра с образованием олеата железа. Наконец, при избытке ОК появляется полоса  $1710$   $\text{cm}^{-1}$ , соответствующая валентному колебанию  $\text{C}=\text{O}$  в молекулах олеиновой кислоты, находящихся во втором слое. Доказательством наличия второго слоя молекул ОК являются данные ТГА о потерях веса покрытых МНЧ при температурах  $208$  и  $344$   $^\circ\text{C}$  при избытке ОК (рис. 1б). Третий скачок потери веса при температуре  $672^\circ\text{C}$  авторы [14] связывают с разрушением магнетитовых ядер, которые связывают при химическом синтезе магнетитовых МНЧ в водной среде с наличием включений в магнетитовые ядра примесей гидрооксидов железа [15]. Здесь следует отметить, что наличие химической адсорбции молекул ОК на поверхность магнетитовых ядер МНЧ, по данным ИК анализа, наблюдались и в других работах [16, 17], а бислойные покрытия МНЧ молекулами ОК отмечались в [18]. Наличие бислойных покрытий магнетитовых МНЧ молекулами ОК доказывалось также растворением таких МНЧ в полярных растворителях из-за притяжения полярных головок вторичного слоя с полярными молекулами несущей жидкости, например в воде [14].

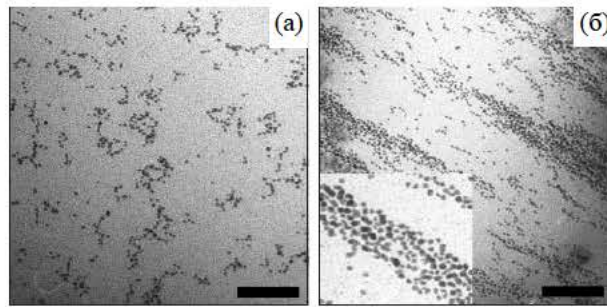


Рис. 5. КриоПЭМ изображения смеси образцов *A, D* (с объемной концентрацией МНЧ 0,0006 и 0,0004 соответственно); (а) – в нулевом МП; (б) – в МП в состоянии насыщения намагниченности (нижнее увеличенное в 4 раза изображение показывает микроструктуру облака). Шкала изображений 200 нм [23].

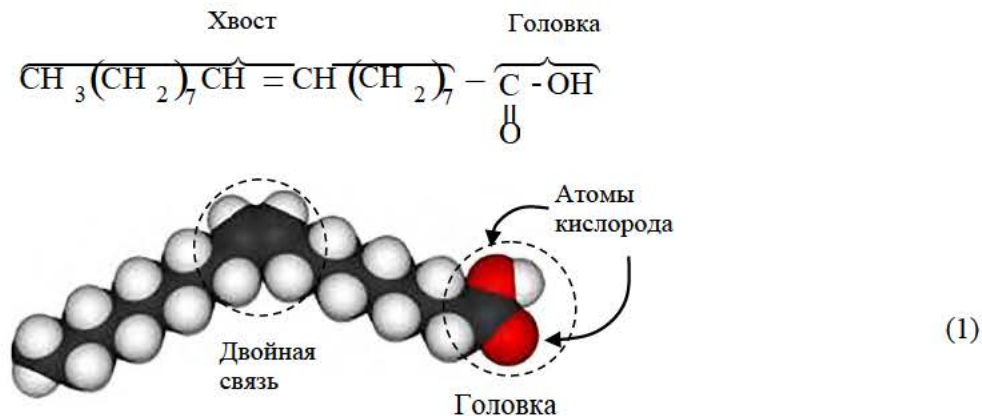


Рис. 6. Химическая формула и пространственная структура молекулы олеиновой кислоты.

#### Агломерация МНЧ

Закономерности электропроводности в МЖ определяются ее коллоидной структурой, изучение которой в настоящее время дало иную точку зрения по сравнению с ранними представлениями [5–7]. Более того, многие исследователи склонны называть магнитные жидкости активными коллоидами [19]. Такое изменение взглядов на МЖ заняло несколько десятилетий и было основано на весьма тонких экспериментах. Приведем результаты типичного исследования микроструктур МЖ при различных размерах МНЧ по работе [20]. Прежде всего отметим, что в неразбавленных МЖ практически всегда наблюдаются агрегаты, которые называют мультигранулярными нанокластерами (МГНК). В работе [20] исследовались МЖ на основе магнетита с МНЧ различных размеров, полученные методом гидротермального полиольного процесса [21, 22]. Нанокластер состоит из множества наногранул, в которых спины магнитно связаны. Как показала просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), МГНК имели почти сферическую форму с диаметром в диапазоне от 15 до 500 нм (см. табл. 1 и рис. 3).

Возникает вопрос, являются ли эти структуры результатом предподготовки образца МЖ, то есть они формируются при взаимодействии с подложкой и под влиянием поверхностного натяжения при испарении несущей жидкости или

они реально образуются в объеме МЖ? В этой связи был проведен ряд исследований кластерообразования в МЖ криоПЭМ методом [23]. Суть метода заключается в том, что чрезвычайно тонкие слои МЖ толщиной порядка диаметра МНЧ замораживались жидким азотом, а затем исследовались ПЭМ, то есть они рассматривали кинетику МНЧ в 2D геометрии (на плоскости). Чтобы энергия электронного пучка не разрушала кластеры, использовались железные МНЧ, обладающие значительным магнитным моментом по сравнению с магнетитом. Исследовались МЖ пяти образцов с различными размерами МНЧ (табл. 2). Как показали криоПЭМ изображения (рис. 4), МНЧ, во-первых, являются не сферическими и, во-вторых, при малых размерах  $a_{\text{ТЕМ}} \leq 6,6$  нм они не агрегируются (образцы *A, B, C*), а при  $a_{\text{ТЕМ}} \geq 6,9$  нм образуют кластеры по форме вначале близкими к цепочечной структуре (образец *D*), а затем в виде облачных слабо связанных образований (образец *E*). Авторы [23] считают, что изображения на рис. 4 отображают мгновенные состояния динамики МНЧ, что особенно характерно для *D* образца из-за наличия множества одиночных МНЧ. Образование облачных структур авторы объясняют латеральной (боковой) диффузией. Так как в широко распространенных МЖ [5–7] наблюдается дисперсия МНЧ по размерам, то авторы исследуют структуру кластеров в смеси образцов *A, D* с разными размерами МНЧ (рис. 5). Оказывается, что в

этом случае уже в нулевом МП наблюдаются облака МНЧ (рис. 5а), а при наличии внешнего МП облака укрупняются и вытягиваются вдоль направления МП (рис. 5б). Этот эффект легко объяснить тем, что из-за более высокой подвижности мелких МНЧ их слипание (рекомбинация) происходит более интенсивно, чем при одинаковых размерах [24, 25].

Эксперименты породили еще один важный вопрос: можно ли утверждать, что образование облаков МНЧ имеет место в 3D геометрии, то есть не на плоскости, а в объеме МЖ? Для этого авторы привлекают данные по релаксационным процессам в МЖ [26], которые показывают, что при формировании агрегатов (в статье [23] – облаков) МНЧ время релаксации намагниченности возрастает по сравнению со случаем одиночных МНЧ, для которых переходное время совпадает со временем броуновской релаксации.

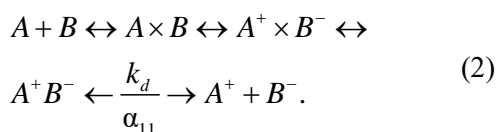
В заключение отметим, что, по мнению авторов, подобные эффекты имеют место и в случае магнетитовых МНЧ, покрытых ОК, однако кластеры МНЧ в отсутствие МП имеют сферическую форму (рис. 3), что отмечается не только в работе [20], но и других, например в [27]. Этот эффект авторы [23] объясняют тем, что железные МНЧ покрыты толстым слоем ПАВ (для минимизации эффекта притяжения Ван-дер-Ваальса) по сравнению с покрытием ОК.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МЖ

### Объемная ионизация

Ионная проводимость в МЖ определяется химически активными молекулами ПАВ, покрывающими МНЧ, например молекулами олеиновой кислоты (ОК), имеющей довольно сложную структуру (рис. 6). Химическая формула молекулы ОК имеет вид  $R-B$ , где  $R$  – углеводородный хвост, состоящий из двух углеводородных радикалов  $R_1$ ,  $R_2$ , связанных двойной связью  $R_1 = R_2$ ,  $B$  – головка (карбоксовая группа  $-COOH$ ), способная присоединять электроны. Таким образом, молекула ОК является электроноакцептором.

Объемную ионизацию МЖ можно схематически представить в виде:



Здесь  $A$ ,  $B$  – молекулы несущей жидкости (жидкого диэлектрика) и электроноакцептора;  $A \times B$  – молекулярный комплекс;  $A^+ \times B^-$  – контактная ионная пара;  $A^+ B^-$  – рыхлая

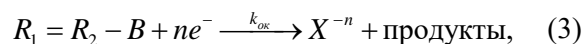
ионная пара;  $A^+$ ,  $B^-$  – свободные ионы, обуславливающие проводимость жидкого диэлектрика;  $k_d$  – константа скорости диссоциации ионных пар  $A^+ B^-$ ;  $\alpha_{11}$  – коэффициент рекомбинации моноионов  $A^+$ ,  $B^-$ . Такой механизм электропроводности в инженерных приложениях часто называют примесным, а в научной литературе диссоциационным [28].

В ионно-дипольных растворах рекомбинационные процессы приводят к агрегации примеси в виде ионных пар, тройников, дипольных димеров и в конце концов к седиментационной неустойчивости [25]. В зависимости от характера взаимодействия между компонентами в агрегатах они могут распадаться на свободные частицы (диссоциировать).

### Контактная ионизация

Второй тип электропроводности обусловлен контактными процессами на поверхностях электродов. Эти процессы называют инжекционными. Отметим, что в сверхсильных полях порядка 100 МВ/см и выше развивается холодная инжекция электронов с поверхности катода, а в средних высоковольтных полях порядка 20 кВ/см на электродах любой полярности развивается электрохимическая инжекция, обуславливающая инжекционную проводимость.

Рассмотрим процесс электрохимической инжекции в МЖ, обусловленный молекулами ОК. Высокая химическая активность двойной связи и карбоксовой группы неизбежно приводит к многоступенчатой последовательности электрохимического процесса (см. ниже экспериментальный раздел), поэтому электрохимическую инжекцию зарядов на катоде можно схематически представить в виде:



где  $X^{-n}$  – электроотрицательная группа с захваченным с поверхности металла электроном  $e^-$  в ходе электрохимического акта;  $k_{ок}$  – константа скорости электрохимической реакции (3),  $n$  – целое число.

Особую роль в электрохимическом процессе играют материал электрода и его поверхностная структура. Так, плотные оксидные пленки на металлах делают их инертными по отношению к окислению даже в водной среде, но те же оксидные пленки часто являются катализаторами в химических и электрохимических реакциях. Далее, реальная поверхность любого даже хорошо отполированного электрода шероховата [29]. Это обуславливает неравномерность инжекции зарядов и неравномерную эрозию электродов.

### Заряжание МНЧ

Кроме объемной ионизации коллоидная структура МЖ определяет дополнительный объемный процесс – заряжание МНЧ зарядами, образующимися за счет процессов (2), (3). Эффект заряжания МНЧ ярко проявляется в измерении пробойного напряжения чистого трансформаторного масла (ТМ) и при добавлении МНЧ [30, 31]. Характерно отметить, что при добавлении МНЧ в случае отрицательной полярности острейкового электрода пробойное напряжение уменьшалось примерно на 30%, а при положительной – увеличивалось почти на 50% [31]. Этот результат можно объяснить следующим образом. При отрицательной полярности пробойной областью формируется быстрыми электронами, которые не захватываются МНЧ, а, наоборот, добавляют электроны за счет ударного разрушения ПАВ. При положительной полярности образуются в основном положительные ионы, которые как бы «застревают» в оболочках ПАВ магнитных наночастиц. При этом МНЧ заряжаются, образуя малоподвижные заряженные МНЧ. По этой причине дальнейший процесс пробойной ионизации затухает. Эти данные показывают, что МНЧ захватывают в основном ионы (как положительные, так и отрицательные).

#### Структура приэлектродной области

Таким образом, ионы проводимости в МЖ формируются за счет диссоциации (2), инжекции (3) и захвата ионов МНЧ. Причем в приэлектродной области примесные  $A^+$  и инжектируемые  $X^{-1}$  ( $n = 1$ ) ионы рекомбинируют с образованием ионных пар  $A^+X^{-1}$ , что приводит к довольно сложной структуре распределения ионов вблизи электрода (рис. 7). Видно, что инжектируемые ионы находятся в реакционной области (РО), в которой происходят электрохимические реакции и рекомбинация ионов  $X^-$  и  $A^+$ .

За реакционной областью находится неравновесный ионный слой (НИС), в котором реакция (2) сдвигается вправо, и наконец область омической проводимости, в которой реакция (2) находится в равновесии. РО и НИС образуют биполярный ионный слой (БИС), который играет важную роль при объяснении нестационарных приэлектродных эффектов (см. ниже). Важно отметить, что электрохимические реакции интенсивнее всего происходят на реакционных участках (микровыступах, сколах, дислокациях) поверхности электрода, где локальная напряженность поля  $E_{loc}$  значительно больше средней

напряженности  $E_s$ , причем  $E_{loc} = \beta E_s$ , где  $\beta$  – коэффициент локального усиления электрического поля на шероховатости, имеющий порядок  $100-10^3$  (см. [28] и ссылки в этой работе). Кроме того, на реакционных участках появляются поверхностные электроны и активные радикалы, которые катализируют поверхностные реакции. Этот факт важен для рассмотрения условий прохождения электрохимической инжекции зарядов в МЖ на поверхности электродов по схеме (3).

За пределами НИС реакция диссоциация–рекомбинация находится в равновесии, то есть  $n_1 = n_2 = n_0$ , при этом напряженность электрического поля на границе НИС равна  $E_0$ . В этой области формируется омическая проводимость с постоянным коэффициентом электропроводности:

$$\sigma = e(b_1 + b_2)n_0, \quad n_0 = \sqrt{k_d N / \alpha_{11}}, \quad (4)$$

где  $b_1, b_2$  – подвижности ионов  $A^+, B^-$  соответственно;  $N$  – концентрация пар  $A^+B^-$ , а плотность тока  $j$  линейна по напряжению  $j = \sigma E$ .

С ростом поля усиливается инжекция зарядов и толщина НИС возрастает по закону  $\xi_d = f(n_i, E_0) \varepsilon E_0 / (en_0)$ , где  $f(n_i, E_0)$  – функция, зависящая от концентрации инжектируемых ионов на электроде  $n_i$  и напряженности электрического поля, такая что при выполнении  $n_i \ll n_1, n_2$  имеет место  $f(n_i, E_0) = 1$ , а с ростом  $n_i, E_0$  функция  $f(n_i, E_0)$  монотонно увеличивается. При этом интенсифицируется электрохимическая инжекция, так что концентрация инжектируемых зарядов возрастает и становится сравнимой с концентрациями примесных ионов. Интенсифицируются также рекомбинационные процессы не только примесных ионов между собой, но и примесных и инжектируемых ионов. В достаточно сильных полях инжекция усиливается настолько, что выполняется обратное неравенство  $n_i \gg n_1, n_2$ , что формирует так называемую инжекционную (униполярную) проводимость [28]. При формировании БИС можно выделить два предельных случая, когда: 1) внешнее поле однородно, как в плоском конденсаторе, 2) поле сильно неоднородно, например при параллельно расположенных тонких проволочках. В случае однородных полей в приэлектродной области могут возникать БИС при низкой подвижности  $b_i$  инжектируемых ионов [29]:

$$b_i \ll b_1, b_2, \quad (5)$$

которые в МЖ могут формировать плотные слои агрегатов из МНЧ. Во втором случае сильно неоднородных полей, например при тонких проволочных или острейковых электродах, БИС, как правило, не образуются (см. ниже).

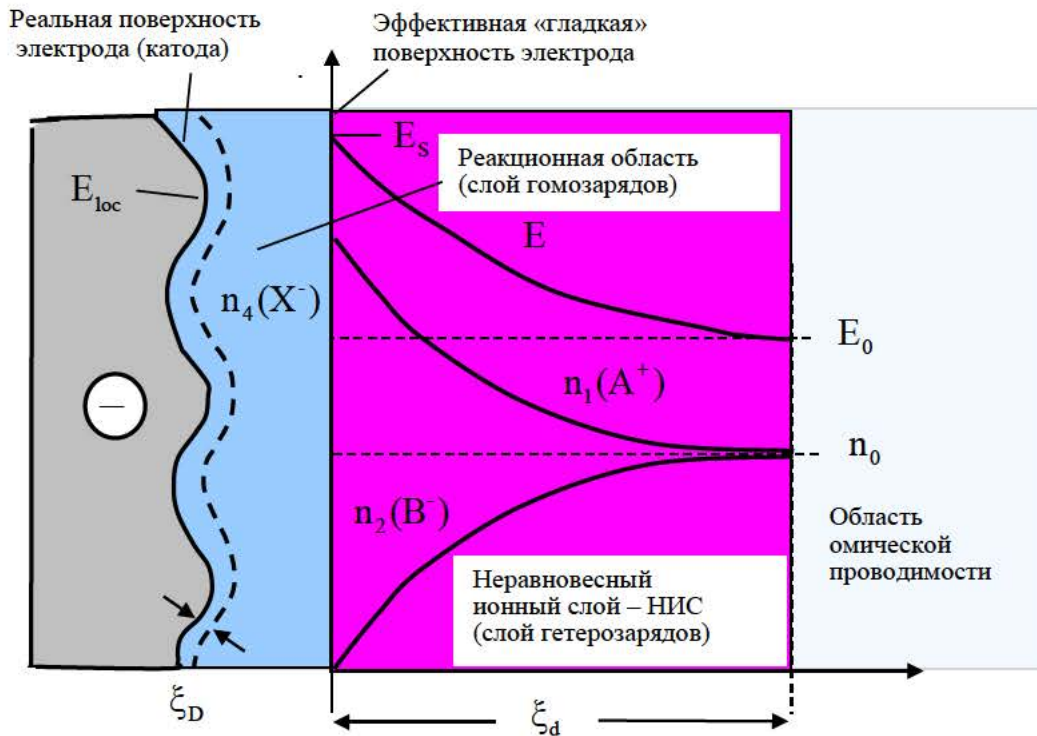


Рис. 7. Ионная структура прикатодной области МЖ.

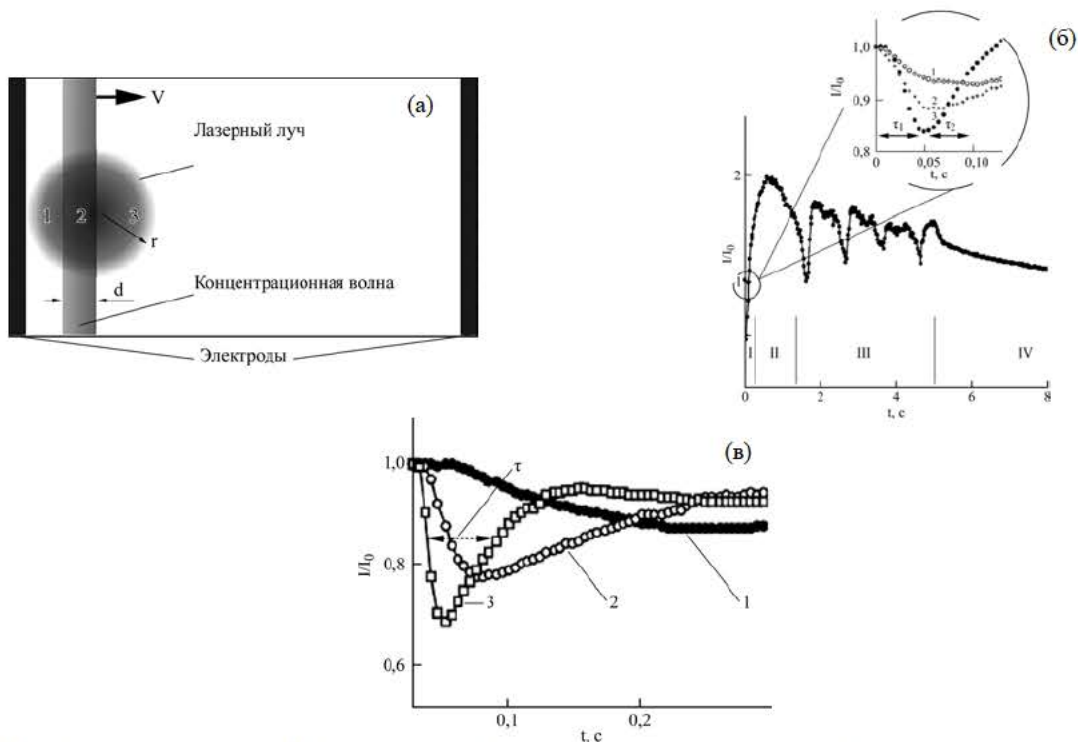


Рис. 8. Колебания интенсивности  $I/I_0$  ( $I_0$  – без поля) лазерного луча, обусловленного изменением концентрации МНЧ: (а) – схема эксперимента [32]; (б) – изменение  $I/I_0$  с течением времени, обусловленного колебательным движением МНЧ [33] при импульсном включении напряжения длительностью 5 с; на вкладке: изменение  $I/I_0$  в момент включения напряжения 2,3 кВ при температурах 1 – 283; 2 – 290; 3 – 328 К; (в) – изменение  $I/I_0$  в момент включения разных напряжений: 1 – 600; 2 – 1700; 3 – 3500 В.

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЖ КАК АКТИВНЫХ КОЛЛОИДОВ

### Нестационарные процессы

Примыкающий к электроду слой зарядов в БИС состоит из гомозарядов (формируется инжектирующими ионами), а слой,

контактирующий с областью омической проводимостью, формируется гетерозарядами. Такое распределение зарядов неустойчиво, и при достаточно больших напряжениях слой гомозарядов может «оторваться» от электрода, что порождает ионную волну. Этот эффект экспериментально был обнаружен Ериным

[32, 33] в МЖ с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  частицами размерами  $\sim 1$  нм с ОК оболочкой оптическим методом в плоской ячейке с параллельно расположенными Cu электродами на расстоянии 4 мм (рис. 8а). Колебания интенсивности света (рис. 8б,в) наблюдались на расстоянии менее 1 мм от электрода и связаны с изменением концентрации МНЧ вблизи электрода. На вкладке рис. 8б видно, что на промежутке времени  $\tau_1$  МНЧ вначале движутся от электрода, а затем в течение  $\tau_2$  к электроду, причем с ростом температуры  $T$ , когда подвижность МНЧ возрастает, период  $\tau = \tau_1 + \tau_2$  уменьшается от  $\sim 0,2$  с при  $T = 283$  К до  $\sim 0,1$  с при  $T = 328$  К. При этом с ростом напряжения период колебаний  $\tau$  уменьшается (рис. 8в). Этот процесс накопления и отрыва зарядов в БИС периодический, что порождает автоволновой процесс [34, 35].

В сильно неоднородных полях МНЧ «отжимаются» от электродов [36], то есть БИС не формируются (рис. 9). На наш взгляд, этот эффект связан с тем, что при тонких или острийковых электродах в приэлектродной области происходит резкое усиление напряженности поля (на порядки), что приводит к интенсификации инжекции зарядов и, как следствие, заряданию МНЧ той же полярностью, что и полярность электродов. Это приводит к отталкиванию МНЧ от электродов в начальный момент времени. В дальнейшем за счет притяжения к электродам гетерозарядов происходит перезарядка МНЧ, и они вновь притягиваются к электродам. Такое поведение частиц микронного размера можно наблюдать в жидких диэлектриках (ЖД) [37]. Авторы работы [36] дают свою (противоречивую) интерпретацию этого эффекта. Предполагают, что МНЧ в электрическом поле приобретают значительный электрический момент, который в градиентном электрическом поле вызывает движение МЖ. Противоречивость этой концепции заключается в том, что в этом случае МНЧ, во-первых, притягивались, а не отталкивались от электрода, и, во-вторых, диполорфорез является медленным процессом и имеет характерное время порядка суток.

В заключение отметим, что понимание этих закономерностей позволяет правильно выбрать модель поведения МЖ в зависимости от размеров и геометрии экспериментальной ячейки. Так, если характерный размер  $l$  области нахождения МЖ (например, межэлектродное расстояние в плоском конденсаторе) значительно больше области ионной неравновесности  $\xi_d$ :  $l \gg \xi_d$ , то поведение слабопроводящих жидкостей вне НИС можно описывать моделью

омической проводимости (4), в противном случае необходимо использовать модель многоионной проводимости с учетом диссоционно-рекомбинационных взаимодействий при наличии электрохимических реакций на электродах.

#### *Анизотропия электропроводности МЖ во внешнем МП*

Эффект анизотропии электропроводности МЖ в магнитном поле (МП) известен [38, 39], однако механизм анизотропии не изучен. Для анализа используем результаты работы [40], в которой исследовались МЖ на основе керосина при индифферентных электродах (сплав Ti, V, Al). В качестве химически активных электродов выбрана медь, а МЖ синтезирована на основе трансформаторного масла. В обоих случаях использовались магнетитовые МНЧ размером порядка 10 нм, стабилизированные ОК. Проводимость МЖ определялась по линейному участку ВАХ в режиме медленного спада тока, убывание которого обусловлено расходом реагентов в инжекционных реакциях на электродах с характерным временем порядка нескольких минут. Проводимость МЖ на основе ТМ при Cu электродах составляла  $\sigma = 5,6 \times 10^{-7}$  См/м, тогда как МЖ на основе керосина при (Ti, V, Al) электродах  $\sigma = 2,7 \times 10^{-6}$  См/м. Из физических соображений следует, что влияние МП на проводимость может проявляться только при электрохимической генерации зарядов, так как диссоционная проводимость не зависит от МП. Для доказательства определяющей роли инжекции в эффекте анизотропии проводимости в МП естественно сравнить токи при индифферентных (Ti, V, Al) и химически активных Cu электродах.

Измерительная ячейка представляла собой плоский конденсатор с межэлектродным расстоянием 3 мм и размерами  $15 \times 38$  мм (рис. 10). Эксперименты проводились по следующей схеме. Устанавливалось постоянное напряжение на электродах, а затем измерялся ток при различных ориентациях ячейки относительно постоянного направления вектора магнитной индукции внешнего магнитного поля напряженностью 100 кА/м. Отметим, что магнитное поле внутри ячейки отличается от внешнего за счет изменения размагничивающего фактора. Однако на этом этапе исследований это не принималось во внимание, так как цель исследований – выяснение влияния магнитного поля на каталитическую активность электродов.



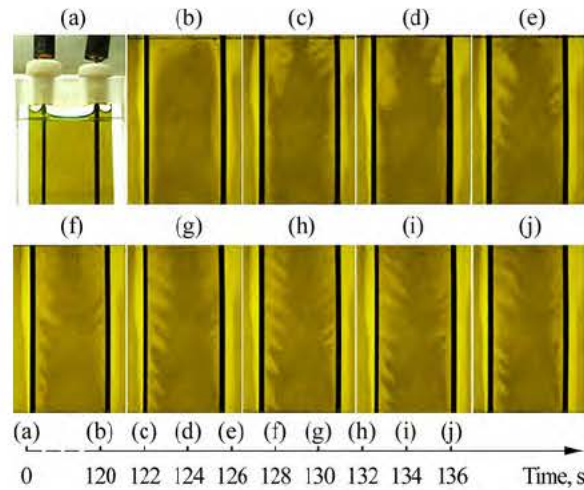


Рис. 9. Поведение МНЧ с течением времени между двумя тонкими проволочными электродами из нержавеющей стали [27]. Феррожидкость на основе трансформаторного масла: (а) – в нулевом электрическом поле, (б)–(к) – при воздействии среднего электрического поля 5 кВ/см. Фотографии искусственно окрашены для усиления контраста.

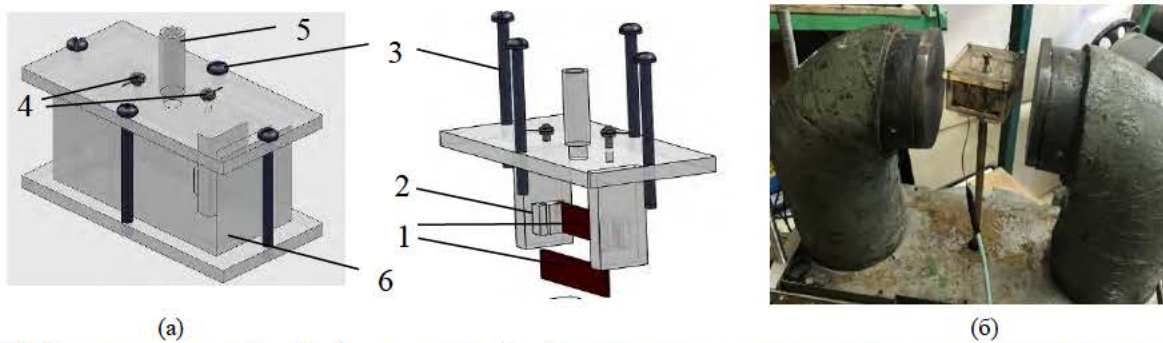


Рис. 10. Измерительная ячейка (а): 1 – электроды; 2 – фторопластовые держатели с посадочным местом для электрода; 3 – винты крепления; 4 – соединительные клеммы электродов; 5 – трубка для дегазации; 6 – корпус. Установка ячейки в межполюсную область постоянного магнита (б).

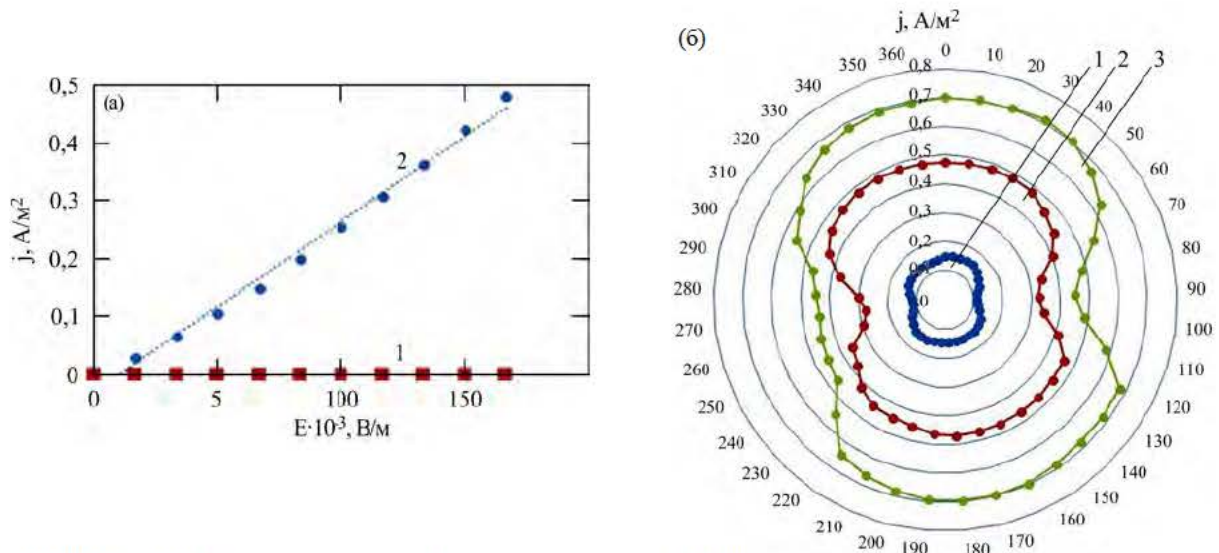


Рис. 11. ВАХ при (Ti, V, Al) электродах (а): 1 – чистого керосина; 2 – МЖ на основе керосина; зависимость  $j$  от направления МП при (Ti, V, Al) электродах и напряжениях на электродах (б): 1 – 200 В; 2 – 500 В; 3 – 700 В.

Графики полученных зависимостей токов при разных значениях напряжений на электродах и ориентаций МП представлены на рис. 11 и 12.

При (Ti, V, Al) электродах (рис. 9) максимальные токи имеют место  $E \uparrow \uparrow H$  или  $E \uparrow \downarrow H$ , минимумы при  $E \perp H$ , то есть периоды повторения max или min составляют 180°. При  $E \perp H$  уменьшение тока довольно

значительное. Например, при напряжении 500 В уменьшение тока составляет порядка 40%, а при 700 В – порядка 50%. Совершенно другая картина наблюдается при Cu электродах (рис. 12): максимальные токи имеют место при углах 45°, при 90° наступает минимум и далее max и min токов повторяются с периодом 90°.

Объяснение полученных закономерностей схематично дано на рис. 13. В случае

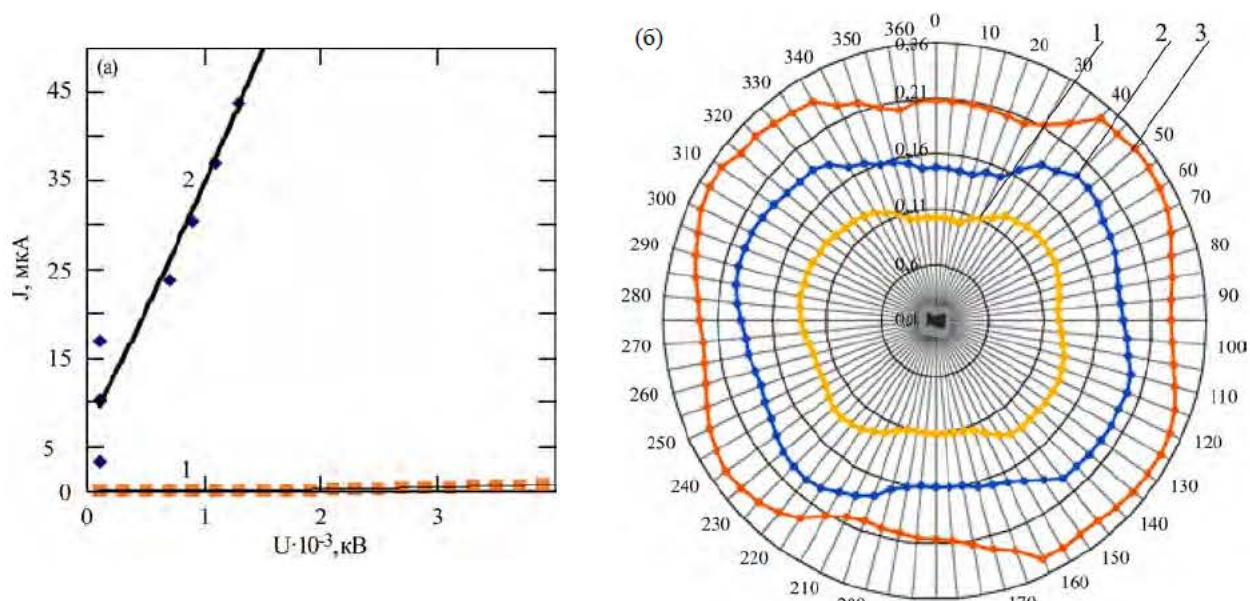


Рис. 12. ВАХ при Cu электродах (а): 1 – ТМ; 2 – МЖ на основе ТМ; зависимость  $j$  от направления МП (МЖ на основе ТМ) при Cu электродах и напряжениях на электродах (б): 1 – 1 кВ; 2 – 1,3 кВ; 3 – 1,7 кВ.

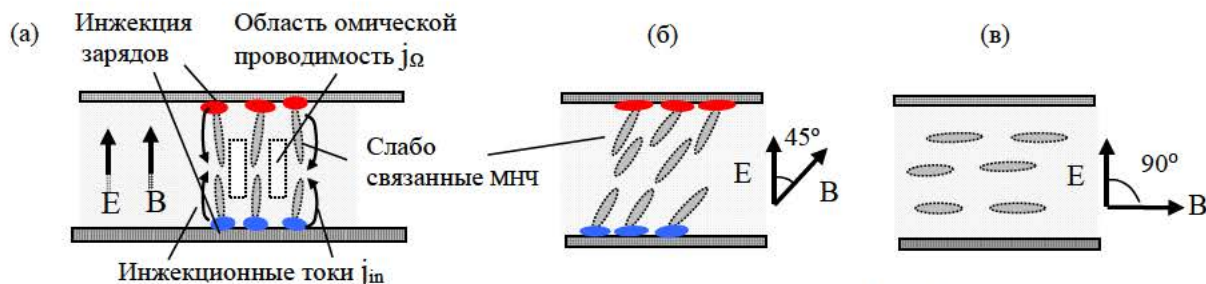


Рис. 13. Схема, объясняющая анизотропию проводимости МЖ в МП.

параллельных полей  $E \uparrow \uparrow H$  или  $E \uparrow \downarrow H$  при любых (Ti, V, Al), Cu электродах суммарный ток  $J \uparrow \uparrow = j_{in} S_1 + j_{\Omega} S_2$ , где  $S_{in}$ ,  $S_{\Omega}$  – площади электродов, формирующих инжекционный  $j_{in}$  и омический  $j_{\Omega}$  токи (рис. 13а). При этом слабо связанные кластеры не отжимаются от электродов, как на рис. 4, так как внешнее МП кластеры уплотняют, и они ведут себя как целое, что сильно понижает их подвижность. При (Ti, V, Al) электродах инжекционный ток  $j_{in}$  за счет индифферентности электродов слабо изменяется, поэтому при изменении направления МП за счет уменьшения омического тока  $j_{\Omega}$  результирующий ток  $J$  вначале будет убывать так, что при  $E \perp H$  он достигает минимума. Минимум  $J$  обуславливается тем, что инжекционный  $j_{in}$  становится малым в силу того, что кластеры «отжимаются» от электродов из-за большой величины инжекционных зарядов, скопившихся на боковой поверхности (рис. 13в). С дальнейшим поворотом МП будет  $E \uparrow \downarrow H$ , и суммарный ток вновь становится максимальным по механизму рис. 13а.

При Cu электродах картина резко изменяется за счет каталитической активности меди. В этом

случае максимум полного тока происходит при угле  $45^\circ$  между  $E$  и  $H$ . Действительно, за счет увеличения площади соприкосновения кластера с электродом концентрация ОК на электродах возрастает, что ведет к росту инжекционного тока, который при химически активных электродах значительно интенсивнее омического. Дальнейший поворот на  $45^\circ$  приводит к геометрии, рис. 11в, при которой ток минимален. Отсюда следует чередование max и min тока с периодом  $45^\circ$ .

Предложенная схема на рис. 13 только качественно объясняет экспериментальные данные, поэтому дальнейшие исследования были продолжены в НАНО-центре Юго-Западного госуниверситета (г. Курск) результаты которых приводятся в следующем разделе.

#### Исследования электрохимических процессов

Как было показано в [41], при добавлении активного электроноакцептора йода в ЖД, который в углеводородах растворяется молекулярно в виде  $I_2$ , происходит интенсивная деградация Cu электродов, тогда как при Ti электродах имеет место физическая адсорбция молекул  $I_2$ . Аналогичный эффект отмечается и в

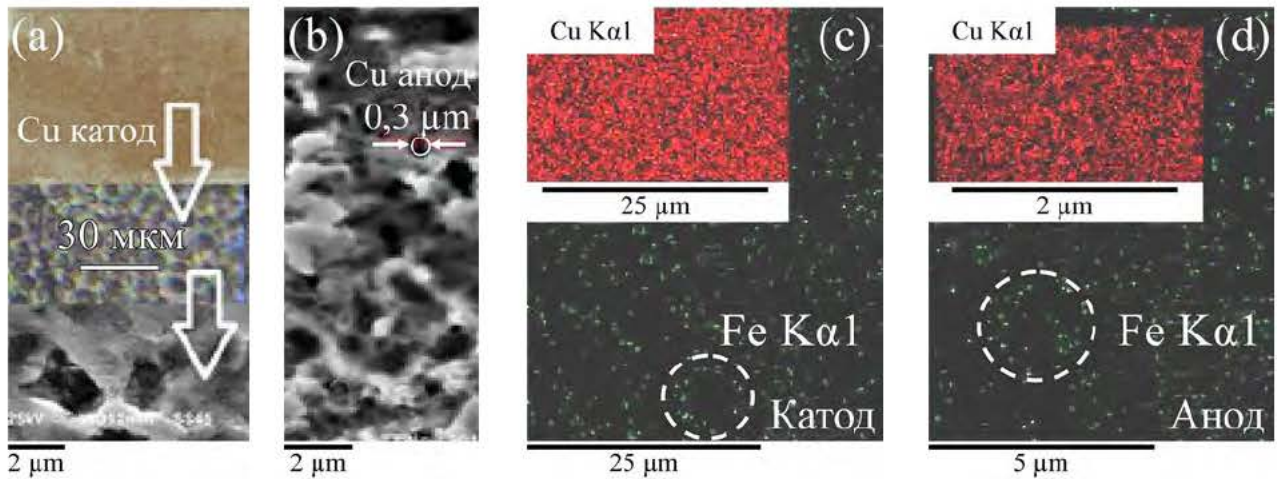


Рис. 14. АСМ поверхности Cu электрода (а, г). Распределение атомов Cu, Fe на поверхности Cu электрода (б, в). Вкладки с соответствующими масштабами показывают изменения микроструктуры (а, б) и элементного состава (в, г) [42].

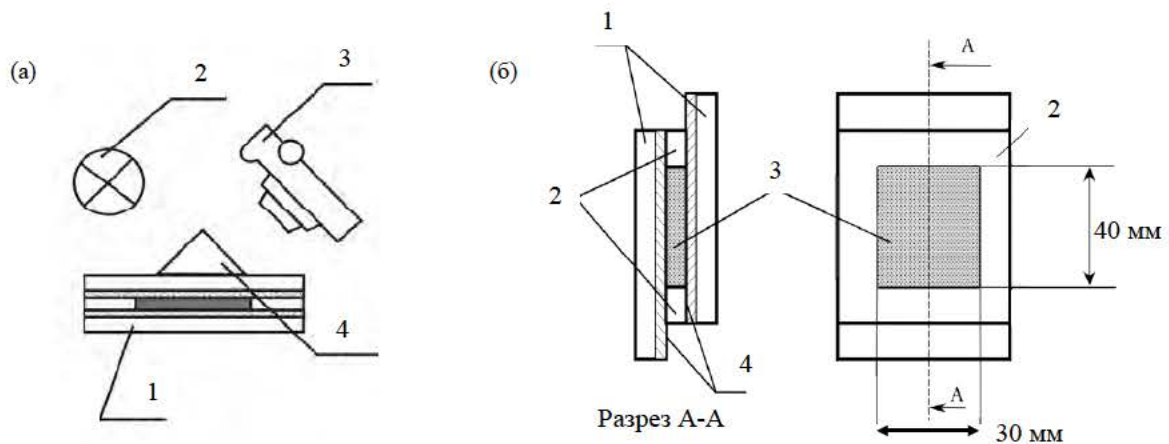


Рис. 15. Схемы экспериментальной установки для оптических наблюдений слоя МЖ в проходящем свете (а): 1 – ячейка с МЖ; 2 – лампа дневного света; 3 – цифровая фотокамера; 4 – призма. Устройство ячейки (б): 1 – стеклянные пластины; 2 – прокладка из фторопласта; 3 – слой МЖ; 4 – прозрачные электроды из  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:SnO}_2$ .

случае МЖ, в которой роль активной примеси играет ОК [40]. Доказательством служат данные по атомно-силовому сканированию (АСМ) электродов из Cu и сплава (Ti, V, Al) [42]. Результаты энергодисперсионного анализа наличия химических элементов Cu электрода представлены на рис. 14. Видно, что Cu электроды подвержены сильной деградации (рис. 14а,б), причем на поверхности электрода кроме атомов Cu наблюдаются атомы Fe, входящие в состав магнетитовых МНЧ, которые распределяются чаще всего в виде кольцевых структур (см. контуры на рис. 14в,г). На (Ti, V, Al) электродах не обнаружено деградации и изменения элементного состава (рис. 14в,г). Из этих данных следует, что на Cu электродах имеет место реакция (3), при которой МНЧ лишается оболочки ОК, а магнетитовое ядро химически адсорбируется на Cu поверхность.

## АВТОВОЛНЫ И АГРЕГИРОВАНИЕ МНЧ В ТОНКИХ СЛОЯХ МЖ

### Описание эксперимента

Одним из замечательных явлений, связанных с электропроводностью МЖ, является возникновение интерференции света в тонких слоях МЖ. Интерференцию обычно наблюдают в отраженном свете [34, 35, 43] (рис. 15а).

Рассмотрим основные закономерности автоволнового процесса при постоянном напряжении, основываясь на данных [35]. МЖ являлась полидисперсным раствором в керосине частиц магнетита размером 2–30 нм, покрытых молекулами ОК, которая помещалась между двумя электродами, расположенными на расстоянии 40 мкм друг от друга, и образовывала тонкий слой размером  $d = 30 \times 40 \text{ мм}^2$  (рис. 15б). Объемная концентрация МНЧ составляла  $\varphi = 2\%$ , проводимость на линейном участке ВАХ  $\sigma = 10^{-8} (\Omega \text{ см})^{-1}$ . Электроды представляли собой

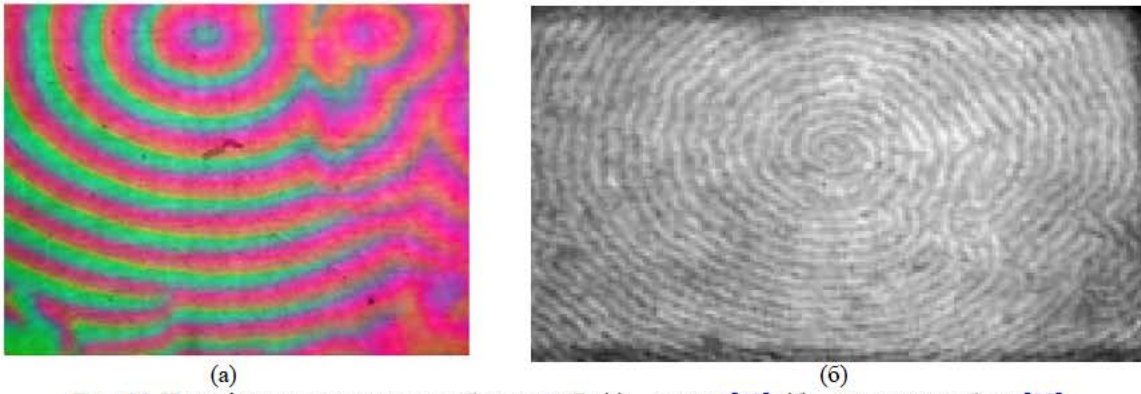


Рис. 16. Интерференционные полосы бегущих  $AB$ : (а) – от края [43], (б) – спиралеподобные [35].

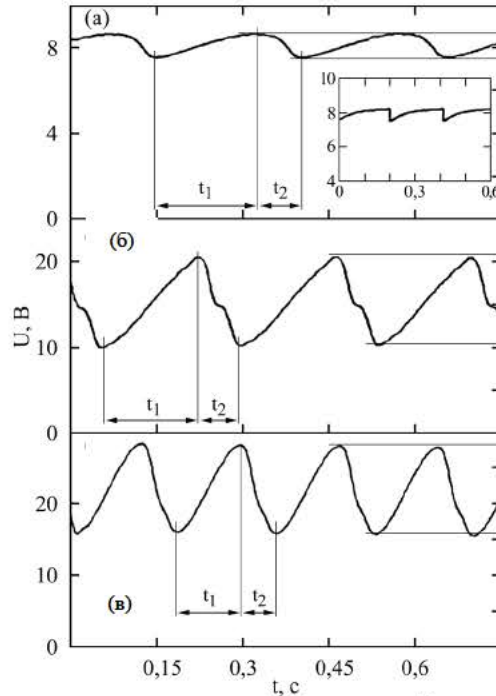


Рис. 17. Автоколебания напряжения при напряжении на электродах: (а) –  $U = 9$  В; (б) –  $15$  В; (в) –  $23$  В [23].

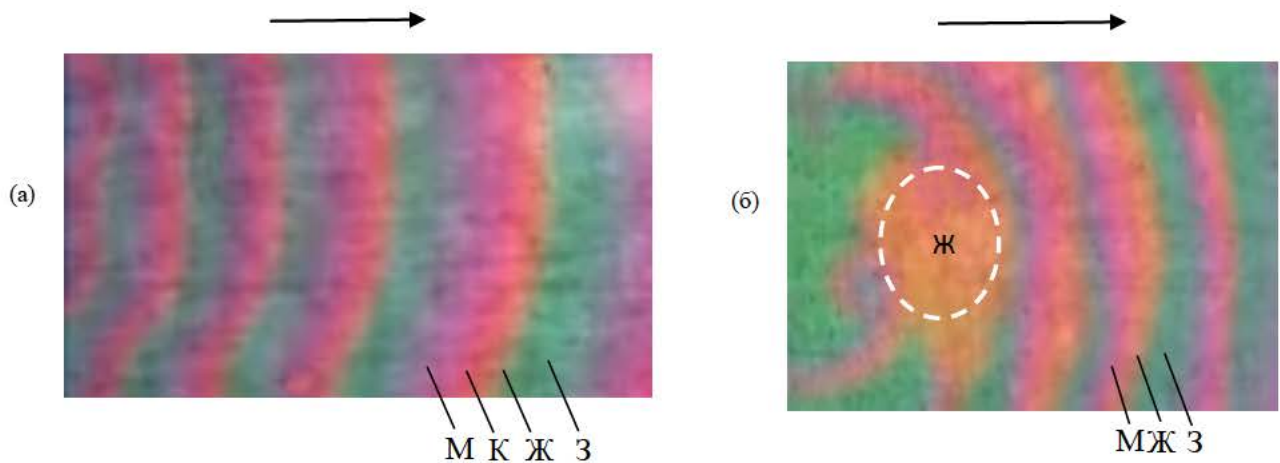
прозрачное покрытие ( $n$  – полупроводник  $\text{In}_2\text{O}_5\text{SnO}_2$  – ИГО) на оптическом стекле. При приложении постоянного напряжения  $0$ – $27$  В и равномерном освещении белым светом в отражении наблюдались интерференционные картины в следующей последовательности.

При напряжении  $U$  на электродах порядка  $U_1$  (значение не указано) появляется равномерная интерференция по всей поверхности, которая вначале имеет синюю окраску, а с повышением напряжения в пределах  $U_1 < U < U_2 \approx 9$  В интерференционная окраска изменяется в последовательности увеличения длины волны спектра белого света (синий – зеленый – оранжевый – малиновый). С повышением напряжения в пределах  $U_2 < U < U_3$  интерференционная картина изменяется: появляются многоцветные полосы (рис. 16), которые распространяются либо от краев ячейки, либо от локализованных участков. Движение этих полос авторы [34, 35, 43] назвали автоволнами ( $AB$ ), а сам процесс – управляемой интерференцией [34, 43].

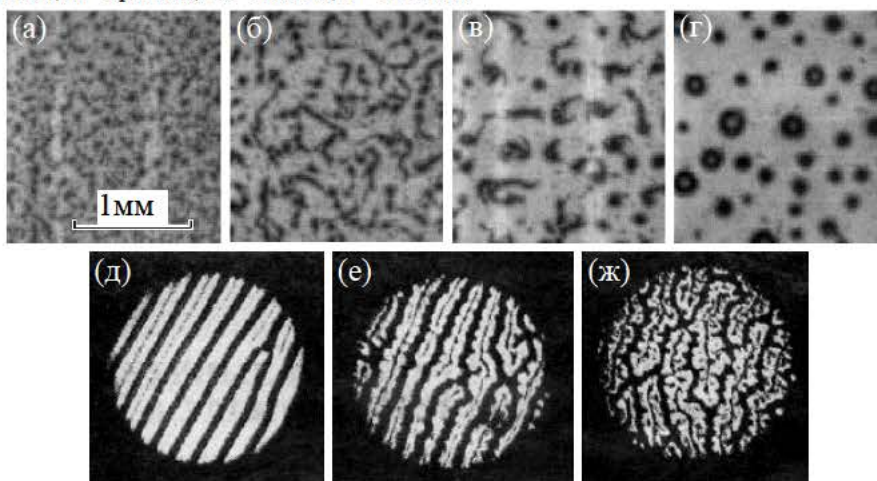
С увеличением напряжения от  $U_2$  до  $U_3$  скорость движения  $AB$  возрастает. С дальнейшим увеличением напряжения в интервале  $U_3 < U < U_4 \approx 27$  В автоволны появляются в основном от локализованных участков электрода. Причем локализованные центры  $AB$  генерации могут быть неподвижными, либо перемещаться по поверхности электрода. При дальнейшем повышении напряжения до  $U_4$  появляются спиральные  $AB$  и, наконец, при  $U \geq U_4$   $AB$  исчезают. Наблюдается своеобразный гистерезис: если после исчезновения  $AB$  понижать напряжение, то при  $U \approx U^* = 14$  В  $< U_4$  вновь появляются  $AB$ .

#### Характеристика $AB$

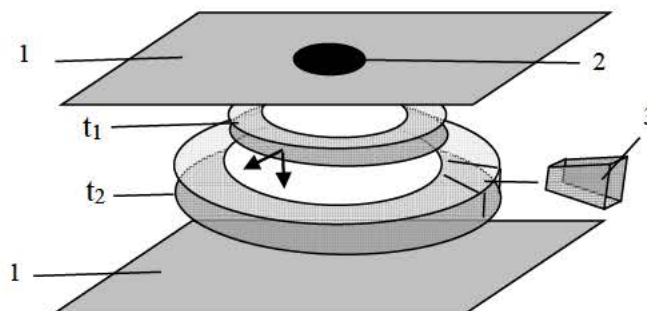
Скорость  $V$ , частота появления  $AB$  и их структура определяются значениями концентрации МНЧ (то есть проводимостью МЖ, генерируемой молекулами ОК) и величиной средней напряженности  $E = U/d$  в ячейке. Так как



**Рис. 18.** Структура  $AB$  в слабых (а) и сильных (б) полях. Стрелки указывают на направления движения  $AB$  от мест их генерации. Оконтуренный участок является местом локальной генерации  $AB$  на поверхности электрода. Обозначения цветов: М – малиновый; К – красный; Ж – желтый; З – зеленый.



**Рис. 19.** Образование агрегатов из МНЧ с течением времени при  $d \sim 20$  мкм,  $U \sim 12$ В: (а) – 1 мин; (б) – 2 мин; (в) – 3 мин; (г) – 4 мин [44]. Трансформация лабиринтной структуры в концентрированных МЖ  $\phi = 11,7\%$  при  $d \sim 30\text{--}40$  мкм, (д) –  $U = 2,3$  В; (е) –  $5,1$  В; (ж) –  $6,4$  В [45].



**Рис. 20.** Схема движения  $AB$  во времени  $t_2 > t_1$ : 1 – электроды; 2 – инъекционная область; 3 – утолщение  $AB$  при движении вдоль электрода; стрелками показаны два направления движения  $AB$ .

$AB$  имеют зарядовую структуру (см. ниже), то для отчетливого наблюдения  $AB$  расстояние между электродами должно быть порядка 40 мкм, так как при больших  $d$  ( $\sim 1$  см) в объеме МЖ развивается неустойчивое ЭГД течение, «размывающее» заряды в  $AB$ . Скорость движения можно определить по величине  $AB$  смещения  $\Delta s$  за время  $\Delta t$ :  $V = \Delta s / \Delta t$ . Так, в диапазоне  $U_2 < U < U_3$  (слабые поля  $E \approx 1$  кВ/см) скорость имеет порядок  $V \approx 6$  мм/с, а при  $U_3 < U < U_4$  (сильные поля  $E \geq 3$  кВ/см) имеем

$V \approx 20$  мм/с. С ростом напряжения не только увеличивается скорость  $AB$ , но и частота их генерации, которая совпадает с частотой пульсаций напряжения на электродах (рис. 17 [23]). Интерференционная структура  $AB$  в слабых  $U_2 < U < U_3$  и сильных  $U_3 < U < U_4$  полях показана на рис. 18. Видно, что на фоне зеленого цвета поверхности электрода цвет  $AB$  по направлению их движения изменяется от малиновой до желтой окраски. Причем в слабых полях по направлению движения ширина  $AB$

увеличивается (рис. 18а), а в сильных полях – уменьшается (рис. 18б).

В заключение отметим, что в сверхсильных электрических полях поведение МНЧ кардинально изменяется [44]. При толщине слоя  $\sim 20$  мкм и напряжении  $\sim 20$  В, то есть при напряженности  $\geq 10$  кВ/см, МЖ расслаивается в виде капель микронного размера, которые с течением времени эволюционируют в кольцевые образования (рис. 19а–г). Этот эффект особенно ярко выражен в концентрированных МЖ [45–47] при объемных концентрациях  $\varphi \geq 11\%$  и обусловлен двумя возможными причинами. Во-первых, в продуктах реакции (3) с участием ОК возможно выделение газа, что часто наблюдается в углеводородах и жирных кислотах [48], во-вторых, возможным проникновением воздуха в ячейку.

#### Теоретическая интерпретация образования АВ

Для физической интерпретации образования АВ и агрегирования МНЧ будем использовать не только результаты, описанные в данном разделе, но и в предыдущих разделах. Так, согласно рис. 3 при напряженности поля  $E \approx 1$  кВ/см в приэлектродной области начинаются пульсации концентрации МНЧ и напряжения на электродах, что коррелирует с данными по пульсациям напряжения, по данным [33], показанным на рис. 17. С физической точки зрения нарастание напряжения на электродах связано с накоплением зарядов в БИС. Если БИС моделировать конденсатором, то напряжение на электродах запишется в виде:

$$U = U_a + U_k + I_{d1}R, \quad (8)$$

где  $U_a(U_k)$  – разность потенциалов на заряженных слоях БИС анода (катода);  $I_{d1}$ ,  $R$  – диссоциационный ток и сопротивление МЖ вне БИС. С течением времени накапливаются заряды в БИС, а значит, возрастают потенциалы  $U_a$ ,  $U_k$ . При этом происходит рекомбинация гетерозарядов с инжектируемыми зарядами в БИС. Так как скорость накопления инжектируемых зарядов лимитируется электрохимической реакцией молекулами ОК, а ток гетерозарядов мал, то БИС превращаются в заряженные слои инжектируемых зарядов, которые в сильных полях отрываются от электродов, формируя АВ. После отрыва напряжение на электродах будет выражаться как

$$U = IR, \quad I = I_{d2}R + I_+R_+ + I_-R_-, \quad (9)$$

где  $I_{d2}$  – диссоциационный,  $I_+$ ,  $I_-$  – инжекционные токи, образующие АВ. По сути дела, токи  $I_+$ ,  $I_-$  представляют собой ионные нелинейные волны [49]. Так как инжектируемые

и диссоциационные заряды рекомбинируют, то все три тока  $I_{d2}$ ,  $I_+$ ,  $I_-$  уменьшаются с течением времени, что соответствует спаду напряжения на электродах. Одновременно начинают формироваться БИС на электродах, и далее процесс периодически повторяется.

Следует отметить, что существует иная точка зрения на формирование АВ [35, 43], которая заключается в том, что на электроде образуется плотный слой из МНЧ, расположенный на расстоянии  $\sim 0,5$  мкм от электрода, в котором нет МНЧ и отражение от границ которого (то есть от поверхности ИТО и плотного слоя) создает интерференционную картину. В этом случае АВ наблюдались бы при любых толщинах  $d$  слоя МЖ, что не согласуется с оптическими и электрическими данными.

#### Структура АВ

Так как АВ является ионной волной, состоящей из инжектированных зарядов одинаковой полярности и на ней наблюдается интерференция, аналогичная интерференции в тонких пленках, то, во-первых, толщина волны имеет порядок длины волны света соответствующей окраски и, во-вторых, за счет кулоновского отталкивания толщина слоя увеличивается по направлению движения. При этом АВ совершает два движения: вдоль электродов за счет кулоновского отталкивания зарядов и от инжекционной области к противоэлектроду за счет внешнего поля (рис. 20). Из-за изменения толщины слоя цвет волны изменяется от малинового (в тонком месте) до желтого (в месте утолщения) (рис. 20). Зеленый фон объясняется интерференцией от слоя ИТО, толщина которого изменена продуктами электрохимической реакции.

#### Области инжекции

Образование зарядов на электродах обусловлено электрохимической реакцией вида (3), которая наиболее интенсивно происходит в местах локального повышения напряженности электрического поля на поверхностях электродов (например, вблизи краев электродов или поверхностными дислокациями) и повышенной концентрации молекул ОК в окрестности слабосвязанных агрегатов МНЧ. Факт наличия слабосвязанных агрегатов, в которых имеется повышенная концентрация молекул ОК, подтверждается локализованными участками эрозии на Си электроде в виде углублений (см. затемненные участки на рис. 12а,б).

#### Агрегирование МНЧ

Как следует из данных, представленных на рис. 12, на поверхности электродов упорядо-

ченно выделяются атомы Fe из магнетита. Это свидетельствует о том, что ОК оболочка у МНЧ в ходе электрохимических реакций разрушается и ядра МНЧ начинают агрегировать за счет магнитного диполь-дипольного взаимодействия. Это приводит к упрочнению БИС, а, следовательно, и ионной АВ. По этой причине движение АВ более устойчиво даже при наличии кулоновского отталкивания зарядов в АВ.

### ВЫВОДЫ

Исследование электропроводности МЖ с магнетитовыми частицами, покрытыми молекулами ОК, показало:

– электропроводность обуславливается объемной ионизацией по схеме (2) и электрохимической инъекцией зарядов согласно (3);

– МНЧ способны захватывать ионы, образованные в процессах (2), (3);

– электропроводность МЖ в МП имеет анизотропный характер за счет ориентации слабосвязанных кластеров магнитным полем, в результате чего изменяется концентрация молекул ОК на электродах и, как следствие, при изменении направления МП периодически изменяется инъекционный ток;

– реакционная зона имеет микронный размер и в слабых полях  $E < 1$  кВ/см имеет структуру БИС, а в сильных  $E \geq 1$  кВ/см БИС трансформируется в ионную волну инжектированных зарядов;

– генерация ионных волн может иметь периодический характер при определенных напряженностях электрического поля в реакционной зоне, когда инжектированные заряды могут оторваться от поверхности электрода, а инъекция зарядов прекращается за счет расхода молекул ОК.

Дальнейшее накопление молекул ОК приводит к возобновлению реакции (3) и повторному выбросу волны ионов:

– устойчивость ионной волны объясняется магнитным диполь-дипольным взаимодействием оголенных МНЧ от ОК в процессе электрохимических реакций МНЧ;

– устойчивый автоволновой процесс в МЖ под действием электрического поля происходит в определенном диапазоне напряженностей электрического поля, а четкие интерференционные картины можно получить только при отсутствии интенсивных ЭГД течений, то есть в достаточно тонких слоях.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации № 0851-2020-0035.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Измайлов, Н.А., *Электрохимия растворов*, М.: Химия, 1976. 575 с.
2. Семенченко, В., *Физическая химия растворов*, М.-Л.: Гостехиздат, 1941. 344 с.
3. Onsager, L.J., Deviation from Ohm's law in weak electrolytes, *Chem. Phys.*, 1934, vol. 2, p. 599.
4. Киреев, В.А., *Курс физической химии*, М.: Химия, 1975. 775 с.
5. Шлиомис, М.И., *Магнитные жидкости*, УФН, 1974, т. 112, с. 427.
6. Розенцвейг, Р., *Феррогидродинамика*, М.: Мир, 1989. 356 с.
7. Такетоми, С., Тикадзуми, С., *Магнитные жидкости*, М.: Мир, 1993. 272 с.
8. Aswathy, J., Suresh, M., Ferrofluids: synthetic strategies, stabilization, physicochemical features, characterization, and applications, *Chem. Plus. Chem.*, 2014, vol. 79, p. 1382. doi: 10.1002/cplu.201402202
9. Pileni, M.-P., Magnetic fluids: fabrication, magnetic properties, and organization of nanocrystals, *Adv. Funct. Mater.*, 2001, vol. 11, no. 5, p. 323.
10. Scopel, E., Conti, P.P., Stroppa, D.G. and Dalmascio, C.J., Synthesis of functionalized magnetite nanoparticles using only oleic acid and iron (III) acetylacetonate, *SN Applied Sciences*, 2019, vol. 1, p. 147. <https://doi.org/10.1007/s42452-018-0140-6>.
11. Lee, J.S., Cha, J.M., Yoon, H.Y., Lee J.-K., et al., Magnetic multi-granule nanoclusters: A model system that exhibits universal size effect of magnetic coactivity, *Sci. Rep.*, 2015, vol. 5, 12135. doi: 10.1038/srep12135.
12. Cha, J., Lee, J.S., Yoon, S. J., Kim, Y.K., et al., Solid-state phase transformation mechanism for formation of magnetic multi-granule nanoclusters, *RSC Adv.*, 2013, vol. 3, p. 3631.
13. Lee, S.H., Cha, J., Sim, K. and Lee, J.K., Efficient removal of arsenic using magnetic multi-granule nanoclusters, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2014, vol. 35, p. 605.
14. Yang, K., Peng, H., Wen, Y. and Li, N., Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.*, 2010, vol. 256, p. 3093.
15. Bloemen, M., Brullot, W., Luong, M.T., Geukens, N., et al., Improved functionalization of oleic acid coated iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *J. Nanoparticle Res.*, 2012, vol. 11, p. 1.
16. Iyengar, S.J., Joy, M., Maity, T., Chakraborty, J., et al., Colloidal properties of water dispersible magnetite nanoparticles by photon correlation spectroscopy, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 14393.

17. Masuku, M., Ouma, L. and Pholosi, A., Microwave assisted synthesis of oleic acid modified magnetite nanoparticles for benzene adsorption, *Env. Nanotechnol. Monitor. Manag.*, 2021, vol. 15, p. 100429.
18. Chen, M.-J., Shen, H., Li, X., Ruan, J., et al., Magnetic fluids' stability improved by oleic acid bilayer coated structure via one-pot synthesis, *Chem. Papers*, 2016, vol. 70, no. 2, p. 1642.
19. Арансон, И.С., Активные коллоиды, *УФН*, 2013, т. 183, № 1, с. 87.
20. Lee, J.S., Cha, J.M., Yoon, H.Y. and Lee, J.-K., Magnetic multi-granule nanoclusters: A model system that exhibits universal size effect of magnetic coercivity, *Sci. Rep.*, 2015, vol. 5, 12135. doi: 10.1038/srep12135.
21. Cha, J., Lee, J.S., Yoon, S.J., Kim, Y.K., et al., Solid-state phase transformation mechanism for formation of magnetic multi-granule nanoclusters, 2013, *RSC Adv.*, vol. 3, p. 3631.
22. Lee, S.-H., Cha, J., Sim, K. and Lee, J.-K., Efficient removal of arsenic using magnetic multi-granule nanoclusters, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2014, vol. 35, p. 605.
23. Butter, K., Bomans, P.H., Frederik, P.M., Vroege, G.J., et al., Direct observation of dipolar chains in iron ferrofluids by cryogenic electron microscopy, *Nature Mater.*, 2003, vol. 2, p. 88. doi: 10.1038/nmat811.
24. Жакин, А.И., Вычисление коэффициента парной рекомбинации в слабоконцентрированных средах во внешних электрическом и магнитном полях, *Магнитная гидродинамика*, 1991, № 1, с. 65.
25. Жакин, А.И., Кинетика агрегирования в неполярных жидких диэлектриках, *ЭОМ*, 2015, т. 51, № 4, с. 49.
26. Reimer, L., *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, vol. 36, Heidelberg: Springer, 1989.
27. Donselaar, L.N., Frederik, P.M., Bomans, P., Buining P.A., et al., Visualisation of particle association in magnetic fluids in zero-field, *J. Magn. Mater.*, 1999, vol. 201, p. 58.
28. Жакин, А.И., Электрогидродинамика, *УФН*, 2012, vol. 182, no. 5, p. 495.
29. Жакин, А.И., Приэлектродные и переходные процессы в жидких диэлектриках, *УФН*, 2006, vol. 186, no. 3, p. 289.
30. Segal, V. and Raj, K., An investigation of power transformer cooling with magnetic fluids, *Ind. J. Eng. Mater. Sci.*, 1998, vol. 5, p. 416.
31. Hwang, J.G., Zahn, M., O'Sullivan, F.M., Pettersson, L.A.A., et al., Effects of nanoparticle charging on streamer development in transformer oil-based nanofluids, *J. Appl. Phys.*, 2010, vol. 107, p. 014310.
32. Ерин, К.В., Определение подвижности коллоидных частиц магнетита в жидких диэлектриках электрооптическим методом, *Коллоидный журнал*, 2010, vol. 72, no. 4, p. 1.
33. Ерин, К.В., Изменение уровня магнитного коллоида на основе керосина в приэлектродной области в импульсном электрическом поле, *ЭОМ*, 2015, т. 51, № 1, с. 99.
34. Чеканов, В.В., Интерференция видимого, УФ и ИК излучения на поверхности тонкой пленки магнитной жидкости, *Изв. АН СССР, сер. Физика*, 1991, т. 54, № 5, с. 945.
35. Кожевников, В.М., Чуенкова, И.Ю., Данилов, М.И., Ястребов, С.С., Автоколебания напряжения и динамика фазового разделения в тонком слое слабопроводящей феррожидкости при периодически возникающих электрогидродинамических течениях, *ЖТФ*, 2008, т. 78, № 2, с. 51.
36. Kurimský, J., Rajnák, M., Cimbala, R., Paulovicová, K., et al., Generation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle aggregates in a ferrofluid driven by external electric field, *Acta Physica Polonica A*, 2017, vol. 131, no. 4, p. 907.
37. Остроумов, Г.А., *Взаимодействие электрических и гидродинамических полей*, М.: Наука, 1979. 319 с.
38. Гордеев, Г.М., Матусевич, Н.П., Ржельская, С.П., Фертман, В.Е., Электрические свойства магнитных жидкостей. В кн.: *Физические свойства магнитных жидкостей*, Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983, с. 98.
39. Диканский, Ю.И., Вегера, Ж.Г., Смерек, Ю.Л., Аксенов, А.В., Особенности электропроводности и теплопроводности магнитного нанокolloида с мелкодисперсным немагнитным наполнителем, *Нанотехника*, 2009, № 18, с. 20.
40. Кузько, А.Е., Чеканов, В.С., Анизотропия проводимости магнитной жидкости в постоянных магнитных полях, *ЭОМ*, 2020, т. 56, № 2, с. 28.
41. Жакин, А.И., Кузько, А.Е., Наноразмерное изменение структуры поверхности электродов при ЭГД-течениях, *Сборник докладов X Межд. научн. конф. «Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей»*, 25–28 июня 2012, СПб.: СОЛО, 2012, с. 59.
42. Кузьменко, А.П., Мью Мин Тан, Жакин, А.И., Кузько, А.Е. и др., Магнито- и электродинамическое структурирование в магнито-реологических жидкостях на основе магнетита, *Изв. Юго-Западного гос. ун-та. Серия: Техника и технологии*, 2020, т. 10, № 4, с. 59.
43. Kandaurova, N.V., Chekanov, V.S. and Chekanov, V.V., Observation of the autowave process in the near-electrode layer of the magnetic fluid. Spiral waves formation mechanism, *J. Mol. Liquids*, 2018, vol. 272, p. 828.
44. Кожевников, В.М., Чуенкова, И.Ю., Данилов, М.И., Ястребов, С.С., Динамика развития процессов самоорганизации в тонком слое магнитной жидкости при воздействии постоянного



электрического поля, *ЖТФ*, 2006, т. 76, вып. 7, с. 129.

45. Диканский, Ю.И., Нечаева, О.А., Структурные превращения в магнитной жидкости в электрическом и магнитном полях, *Коллоидный журнал*, 2003, т. 65, № 3, с. 338.
46. Диканский, Ю.И., Вегера, Ж.Г., Закинян, Р.Г., Нечаева, О.А. и др., О возможности структурного и магнитного упорядочения в магнитных коллоидах, *Коллоидный журнал*, 2005, т. 67, № 2, с. 161.
47. Диканский, Ю.И., Закинян, Р.Г., Коробов, М.И., Электроконвективные структуры, формирующиеся в слое магнитного коллоида, *Коллоидный журнал*, т. 77, № 1, с. 19.
48. Липштейн, Р.А., Шахнович, М.И., *Трансформаторное масло*, М.: Энергоатомиздат, 1983. 296 с.
49. Жакин, А.И., Линейные и нелинейные волны в жидких диэлектриках, *Изв. АН СССР, Механика жидкости и газа*, 1981, № 1, с. 98.

## Summary

The effects of electrical conductivity of magnetic fluids (MFLs) are investigated both in the presence and in the absence of an external magnetic field (MF). It is shown that in MFLs based on magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) magnetic nanoparticles (MNPs) coated with the surfactant – oleic acid (OA), conductive ions are formed by OA molecules in both dissociation and electrochemical processes. The decisive role of electrochemical reactions of OA molecules on the surface of chemically active Cu electrodes, which form injection conductivity, has been proved. The analysis of the anisotropy of the MFL electrical conductivity in an external MF with chemically active and silent electrodes is given. An interpretation is presented of nonstationary ionic processes in the near-electrode layers which determine the kinetics of MNPs and autowaves in thin layers of MFLs.

*Keywords:* ion, dipole, polarization, dielectric constant, magnetic fluid, magnetic field, intensity, electric current, electrochemical reaction, injection of charges, ion waves