(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115064330 B
(45)授权公告日 2023.04.07

(21)申请号 202210777827.8

(22)申请日 2022.07.04

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115064330 A

(43)申请公布日 2022.09.16

(73)专利权人 清华大学
地址 100084 北京市海淀区清华园

(72)发明人 李德才 聂世琳

(74)专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事务所(普通合伙) 11201
专利代理师 廉世坤

(51)Int.Cl.
H01F 1/44(2006.01)
H01F 41/02(2006.01)

(56)对比文件
CN 108611156 A,2018.10.02
JP 2004140259 A,2004.05.13

审查员 万琦萍

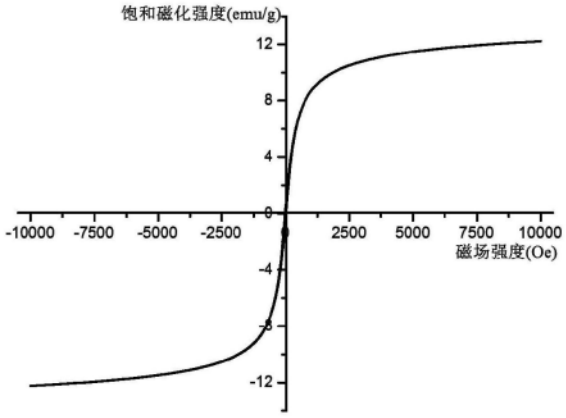
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种耐低温全氟聚醚基磁性液体及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种耐低温全氟聚醚基磁性液体及其制备方法，该全氟聚醚基磁性液体，由氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒、表面活性剂和基载液制得；其中，表面活性剂为全氟烷基胺、全氟聚醚羧酸或其混合物；基载液为全氟聚醚油。本发明还提供了上述全氟聚醚基磁性液体的制备方法，采用表面活性剂对氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒进行表面包覆修饰，得到改性后的氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒，然后再将其分散于全氟聚醚油基载液中制备得到全氟聚醚基磁性液体。所得的全氟聚醚基磁性液体具有良好的磁学性能和稳定性能，能应用于很宽的温度范围，尤其适合在低温下长期稳定工作。



CN 115064330 B

1.一种全氟聚醚基磁性液体的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1,将氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒分散至N,N-二甲基甲酰胺溶液中,得到溶液A;

S2,将表面活性剂分散至二氯甲烷中,并加入三乙胺作为助溶剂,得到溶液B;

S3,将溶液A与溶液B混合均匀,加热回流搅拌,进行改性反应,反应结束后,对反应产物进行洗涤、干燥,得到改性后的氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒;

S4,将改性后的氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒分散于基载液中,制得所述全氟聚醚基磁性液体;

其中,所述表面活性剂为全氟烷基胺;所述基载液为全氟聚醚油;

所述氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒与所述表面活性剂的质量比为20:1～1:1;

所述改性反应的温度为50～120℃,时间为20～50h。

2.根据权利要求1所述的全氟聚醚基磁性液体的制备方法,其特征在于,所述氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒中,所述氧化石墨烯与所述磁性纳米颗粒的质量比为1:20～1:1;所述磁性纳米颗粒为Fe_3O_4、γ-Fe_2O_3或$CoFe_2O_4$中的任一种。

3.根据权利要求1所述的全氟聚醚基磁性液体的制备方法,其特征在于,所述改性后的氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒与所述基载液的质量体积比为(1～2):(1～20)g/mL。

4.根据权利要求1所述的全氟聚醚基磁性液体的制备方法,其特征在于,所述全氟烷基胺为1H,1H-全氟辛胺、1H,1H-全氟壬胺或1H,1H-全氟癸胺中的一种或两种以上的组合。

5.根据权利要求1所述的全氟聚醚基磁性液体的制备方法,其特征在于,所述氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒由包括下列(1)、(2)、(3)中的步骤之一制备得到:

(1)将氧化石墨烯超声分散在水溶液中,得到氧化石墨烯水溶液;然后向氧化石墨烯水溶液中加入含亚铁离子的物质和含铁离子的物质,混合均匀后,再加入浓氨水,进行反应,反应结束后,对反应产物进行磁分离、洗涤、真空干燥,得到Fe_3O_4@GO;

(2)将氧化石墨烯超声分散在水溶液中,得到氧化石墨烯水溶液;然后向氧化石墨烯水溶液中加入含亚铁离子的物质和含铁离子的物质,混合均匀后,再加入浓氨水,进行反应,反应结束后,对反应产物进行磁分离、洗涤,并于100℃空气氛围中干燥后,得到γ-Fe_2O_3@GO;

(3)将氧化石墨烯超声分散在水溶液中,得到氧化石墨烯水溶液;然后向氧化石墨烯水溶液中加入含亚铁离子的物质和含二价钴离子的物质,混合均匀后,再加入浓氨水,进行反应,反应结束后,对反应产物进行磁分离、洗涤、真空干燥,得到$CoFe_2O_4$@GO。

6.根据权利要求1所述的全氟聚醚基磁性液体的制备方法,其特征在于,所述氧化石墨烯的平均片径为0.5～5μm,厚度为0.8～1.2nm,碳氧比为1:1～1:3。

一种耐低温全氟聚醚基磁性液体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料技术领域，具体地，本发明涉及一种耐低温全氟聚醚基磁性液体及其制备方法。

背景技术

[0002] 磁性液体是一种新型的智能材料，广泛应用于航空航天、电子技术、机械化工、能源冶金、仪器仪表、生物医药等众多高科技领域。通常，磁性液体是由纳米级磁性颗粒高度分散在基载液(通常是有机溶剂或水)中构成的胶体液体，基载液与纳米磁性颗粒的相互作用使得磁性液体既有液体的流动性也有固体的磁学性能。一般来说每一个纳米颗粒表面都需要由包覆的表面活性剂提供足够的排斥力，以防止磁性颗粒在重力、颗粒间磁力或范德华力作用下团聚在一起。

[0003] 在现有的磁性液体制备技术中，酯基、煤油基、汽油基和水基的磁性液体的制备方法和应用均已达到比较成熟的实用阶段，但是这些种类的磁性液体随着适用范围的拓展，其弊端也日渐凸显，例如这些种类的磁性液体均存在不够稳定、不耐酸碱、不耐辐射，以及磁性液体在低温下容易失效的问题，适用领域受限，无法满足一些复杂工业环境的需求等等。

[0004] 全氟聚醚基磁性液体其表面活性剂和基载液均为氟醚类物质。全氟聚醚由于具有耐高低温、低饱和蒸气压、不可燃烧、化学惰性、耐热、化学性质稳定等优点，当以其为磁性液体的基载液时，可以大大拓展磁性液体的应用领域，具有极强的应用价值。但是由于全氟聚醚类表面活性剂种类较少，导致磁性纳米颗粒在全氟聚醚中的稳定分散较难实现。例如中国专利CN201310692408.5中采用单一的全氟聚醚羧酸作为表面活性剂，在制备过程中直接将全氟聚醚羧酸加入水溶液中实现对裸露的磁性纳米颗粒的修饰，但由于全氟聚醚羧酸难溶于水，得到的磁性液体稳定性较差；而中国专利CN201310692421.0也同样是直接将表面活性剂加入铁离子溶液中，制得的磁性液体稳定性也较差。

发明内容

[0005] 本发明旨在至少在一定程度上解决相关技术中的技术问题之一。为此，本发明提供一种耐低温全氟聚醚基磁性液体及其制备方法，该全氟聚醚基磁性液体具有很好的稳定性，能应用于很宽的温度范围，尤其适合在低温下长期稳定工作。

[0006] 本发明采用的技术方案为：

[0007] 本发明实施例一方面提供了一种全氟聚醚基磁性液体，该全氟聚醚基磁性液体由氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒、表面活性剂和基载液制得；其中，所述表面活性剂为全氟烷基胺、全氟聚醚羧酸或其混合物；所述基载液为全氟聚醚油。

[0008] 本发明实施例的全氟聚醚基磁性液体以氧化石墨烯包覆磁性纳米颗粒，由于氧化石墨烯本身在全氟聚醚油中具有很好的稳定分散性，且其同时存在很多活性位点，在为磁性纳米颗粒提供一定的分散稳定性的基础上，还可以为表面活性剂提供更多的吸附位点，

进一步提升磁性纳米颗粒在全氟聚醚油基载液中的分散稳定性;且全氟聚醚油由于具有耐高低温、低饱和蒸气压、不可燃烧、化学惰性、耐热等优点,当以其为磁性液体的基载液时,可以大大拓宽磁性液体的应用领域,本发明实施例制得的全氟聚醚基磁性液体稳定性好、不易挥发,能够耐高低温,尤其适合在低温下稳定工作。

[0009] 在一些实施例中,所述全氟聚醚基磁性液体由包括如下步骤的方法制备得到:采用所述表面活性剂对所述氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒进行表面包覆修饰,得到改性后的氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒,然后再将其分散于所述基载液中制备得到所述全氟聚醚基磁性液体。

[0010] 在一些实施例中,所述氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒中,所述氧化石墨烯与所述磁性纳米颗粒的质量比为1:20～1:1;所述磁性纳米颗粒为Fe_3O_4、γ-Fe_2O_3或$CoFe_2O_4$中的任一种。

[0011] 在一些实施例中,所述氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒与所述表面活性剂的质量比为20:1～1:1。

[0012] 在一些实施例中,所述改性后的氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒与所述基载液的质量体积比为(1～2):(1～20)g/mL。

[0013] 在一些实施例中,所述全氟烷基胺为1H,1H-全氟辛胺、1H,1H-全氟壬胺或1H,1H-全氟癸胺中的一种或两种以上的组合。

[0014] 在一些实施例中,所述氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒由包括下列(1)、(2)、(3)中的步骤之一制备得到:

[0015] (1)将氧化石墨烯超声分散在水溶液中,得到氧化石墨烯水溶液;然后向氧化石墨烯水溶液中加入含亚铁离子的物质和含铁离子的物质,混合均匀后,再加入浓氨水,进行反应,反应结束后,对反应产物进行磁分离、洗涤、真空干燥,得到Fe_3O_4@GO;

[0016] (2)将氧化石墨烯超声分散在水溶液中,得到氧化石墨烯水溶液;然后向氧化石墨烯水溶液中加入含亚铁离子的物质和含铁离子的物质,混合均匀后,再加入浓氨水,进行反应,反应结束后,对反应产物进行磁分离、洗涤,并于100℃空气氛围中干燥后,得到γ-Fe_2O_3@GO;

[0017] (3)将氧化石墨烯超声分散在水溶液中,得到氧化石墨烯水溶液;然后向氧化石墨烯水溶液中加入含亚铁离子的物质和含二价钴离子的物质,混合均匀后,再加入浓氨水,进行反应,反应结束后,对反应产物进行磁分离、洗涤、真空干燥,得到$CoFe_2O_4$@GO。

[0018] 该过程中,采用氧化石墨烯对磁性纳米颗粒进行包覆改性,氧化石墨烯本身在全氟聚醚油中具备很好的稳定分散性,且氧化石墨烯上还具有很多活性位点,可以与磁性纳米颗粒紧密结合,以氧化石墨烯包覆磁性纳米颗粒,在为磁性纳米颗粒提供一定的分散稳定性的基础上,还可以为表面活性剂提供更多的吸附位点,进一步提升磁性纳米颗粒在全氟聚醚基载液中的分散稳定性,从而使得所制备的磁性液体稳定性较好。

[0019] 在一些实施例中,所述氧化石墨烯的平均片径为0.5～5μm,厚度为0.8～1.2nm,碳氧比为1:1～1:3。

[0020] 本发明实施例另一方面还提供了上述全氟聚醚基磁性液体的制备方法,包括以下步骤:

[0021] S1,将氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒分散至N,N-二甲基甲酰胺溶液中,得到溶

液A；

[0022] S2，将表面活性剂分散至二氯甲烷中，并加入三乙胺作为助溶剂，得到溶液B；

[0023] S3，将溶液A与溶液B混合均匀，加热回流搅拌，进行改性反应，反应结束后，对反应产物进行洗涤、干燥，得到改性后的氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒；

[0024] S4，将改性后的氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒分散于基载液中，制得所述全氟聚醚基磁性液体。

[0025] 本发明实施例全氟聚醚基磁性液体的制备方法具有如下优点：工艺简单，易操作，同时对设备要求较低，易于实现各个领域中的应用，制得的全氟聚醚基磁性液体具有很好的稳定性，能应用于很宽的温度范围。

[0026] 在一些实施例中，步骤S3中，所述改性反应的温度为50～120℃，时间为20～50h。

[0027] 本发明所具有的优点和有益效果为：

[0028] (1)本发明实施例中的全氟聚醚基磁性液体利用氧化石墨烯包覆磁性纳米颗粒，并采用表面活性剂进行改性，有利于提高磁性纳米颗粒在全氟聚醚油基载液中的分散稳定性，且磁性颗粒分布均匀，不团聚，不沉降，制得的全氟聚醚基磁性液体具有很好的稳定性，能够应用于很宽的温度范围，尤其适合在低温下长期稳定工作；此外，全氟聚醚本身具备优异的耐高低温、化学稳定，不挥发等优点也会被全氟聚醚基磁性液体所继承。

[0029] (2)本发明实施例中的全氟聚醚基磁性液体通过在磁性颗粒表面包覆氧化石墨烯，降低了磁性颗粒的密度，提升了磁性颗粒的分散稳定性，并且由于磁性颗粒表面被具有大量活性位点的氧化石墨烯所包覆，表面活性剂除在磁性颗粒表面进行化学吸附外，还可以在氧化石墨烯上进行化学吸附，使磁性颗粒在全氟聚醚油基载液中分散更稳定。

[0030] (3)本发明提出的全氟聚醚基磁性液体的制备方法工艺简单，易操作，效率高，制得的全氟聚醚基磁性液体具备良好的磁学性能和稳定性能，同时对设备要求较低，易实现各个领域中的应用。

附图说明

[0031] 图1为本发明实施例1制备的Fe_3O_4@GO磁性颗粒的VSM图。

[0032] 图2为本发明实施例1制备的全氟聚醚基磁性液体的VSM图。

[0033] 图3为本发明实施例1制备的Fe_3O_4@GO磁性颗粒的TEM图。

具体实施方式

[0034] 下面详细描述本发明的实施例，所述实施例是示例性的，旨在用于解释本发明，而不能理解为对本发明的限制。

[0035] 本发明实施例一方面提供了一种全氟聚醚基磁性液体，该全氟聚醚基磁性液体由氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒、表面活性剂和基载液制得；其中，表面活性剂为全氟烷基胺、全氟聚醚羧酸或其混合物；基载液为全氟聚醚油。

[0036] 本发明实施例的全氟聚醚基磁性液体以氧化石墨烯包覆磁性纳米颗粒，由于氧化石墨烯本身在全氟聚醚油中具有很好的稳定分散性，且其同时存在很多活性位点，在为磁性纳米颗粒提供一定的分散稳定性的基础上，还可以为表面活性剂提供更多的吸附位点，进一步提升磁性纳米颗粒在全氟聚醚油基载液中的分散稳定性，制得的全氟聚醚基磁性液

体稳定性好、不易挥发，能够耐高低温，尤其适合在低温下稳定工作。

[0037] 在一些实施例中，全氟聚醚基磁性液体由包括如下步骤的方法制备得到：采用表面活性剂对氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒进行表面包覆修饰，得到改性后的氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒，然后再将其分散于基载液中制备得到全氟聚醚基磁性液体。由于磁性纳米颗粒表面被具有大量活性位点的氧化石墨烯所包覆，表面活性剂除在磁性纳米颗粒表面进行化学吸附外，还可以在氧化石墨烯上进行化学吸附，使得磁性纳米颗粒在全氟聚醚基载液中分散更稳定，从而提高磁性液体的稳定性。

[0038] 在一些实施例中，氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒中，氧化石墨烯与磁性纳米颗粒的质量比为1:20～1:1，例如可以为1:20、1:18、1:15、1:12、1:10、1:5、1:3、1:2、1:1等；其中，磁性纳米颗粒为Fe_3O_4、γ-Fe_2O_3或$CoFe_2O_4$中的任一种。

[0039] 在一些实施例中，氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒与表面活性剂的质量比为20:1～1:1，例如可以为20:1、19:1、15:1、12:1、10:1、5:1、3:1、2:1、1:1等。

[0040] 在一些实施例中，改性后的氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒与基载液的质量体积比为(1～2):(1～20)g/mL，例如可以为1:1g/mL、1:2g/mL、1:5g/mL、1:10g/mL、1:16g/mL、1:20g/mL、2:1g/mL、2:7g/mL、2:19g/mL等。

[0041] 在一些实施例中，全氟烷基胺为1H,1H-全氟辛胺、1H,1H-全氟壬胺或1H,1H-全氟癸胺中的一种或两种以上的组合，优选为1H,1H-全氟辛胺。

[0042] 在一些实施例中，所述氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒由包括下列(1)、(2)、(3)中的步骤之一制备得到：

[0043] (1)将氧化石墨烯超声分散在水溶液中，得到氧化石墨烯水溶液；然后向氧化石墨烯水溶液中加入含亚铁离子的物质和含铁离子的物质，混合均匀后，再加入浓氨水，进行反应，反应结束后，对反应产物进行磁分离、洗涤、真空干燥，得到Fe_3O_4@GO；

[0044] (2)将氧化石墨烯超声分散在水溶液中，得到氧化石墨烯水溶液；然后向氧化石墨烯水溶液中加入含亚铁离子的物质和含铁离子的物质，混合均匀后，再加入浓氨水，进行反应，反应结束后，对反应产物进行磁分离、洗涤，并于100℃空气氛围中干燥后，得到γ-Fe_2O_3@GO；

[0045] (3)将氧化石墨烯超声分散在水溶液中，得到氧化石墨烯水溶液；然后向氧化石墨烯水溶液中加入含亚铁离子的物质和含二价钴离子的物质，混合均匀后，再加入浓氨水，进行反应，反应结束后，对反应产物进行磁分离、洗涤、真空干燥，得到$CoFe_2O_4$@GO。

[0046] 该过程中，采用氧化石墨烯对磁性纳米颗粒进行包覆改性，一方面，氧化石墨烯具有很多活性位点，可以与磁性纳米颗粒紧密结合；另一方面，氧化石墨烯本身在全氟聚醚油中具备很好的稳定分散性，由于磁性纳米颗粒的表面被具有大量活性位点的氧化石墨烯所包覆，表面活性剂不仅可以在磁性纳米颗粒表面进行化学吸附，还可以在氧化石墨烯上进行化学吸附，进而使磁性纳米颗粒在全氟聚醚油基载液中分散更稳定，提高了磁性液体的稳定性。

[0047] 在一些实施例中，所述氧化石墨烯的平均片径为0.5～5μm，厚度为0.8～1.2nm，碳氧比为1:1～1:3。

[0048] 在一些实施例中，氧化石墨烯的平均片径为0.5～5μm，例如可以为0.55μm、0.8μm、1μm、2μm、3μm、3.5μm、4μm、5μm等；厚度为0.8～1.2nm，例如可以为0.8nm、0.85nm、0.9nm、

1.0nm、1.1nm、1.2nm等;碳氧比为1:1～1:3,例如可以为1:1、1:1.2、1:1.5、1:2、1:2.5、1:3等。

[0049] 本发明实施例另一方面还提供了上述全氟聚醚基磁性液体的制备方法,包括以下步骤:

[0050] S1,将氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒分散至N,N-二甲基甲酰胺溶液中,得到溶液A;

[0051] S2,将表面活性剂分散至二氯甲烷中,并加入三乙胺作为助溶剂,得到溶液B;

[0052] S3,将溶液A与溶液B混合均匀,加热回流搅拌,进行改性反应,反应结束后,采用去离子水和乙醇对反应产物进行多次洗涤,再经过真空干燥后,得到改性后的氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒;

[0053] S4,将改性后的氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒分散于基载液中,即可制得耐低温的全氟聚醚基磁性液体。

[0054] 本发明实施例全氟聚醚基磁性液体的制备方法具有如下优点:工艺简单,易操作,同时对设备要求较低,易于实现各个领域中的应用,制得的全氟聚醚基磁性液体具有很好的稳定性,能应用于很宽的温度范围。

[0055] 在一些实施例中,步骤S3中,改性反应的温度为50～120℃,例如可以为50℃、60℃、75℃、80℃、100℃、110℃、120℃等;时间为20～50h,例如可以为20h、30h、35h、40h、50h等。

[0056] 下面通过具体实施例进一步详细描述本发明耐低温全氟聚醚基磁性液体及其制备方法。

[0057] 实施例1

[0058] 本实施例提供了一种全氟聚醚基磁性液体,该全氟聚醚基磁性液体由氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒(Fe_3O_4@GO)、表面活性剂(1H,1H-全氟辛胺)和基载液(全氟聚醚油)制得。

[0059] 该全氟聚醚基磁性液体的制备方法,包括如下步骤:

[0060] S1,称取2.6g氧化石墨烯(GO)超声分散于513mL超纯水中,得到质量分数为0.5%的氧化石墨烯水溶液;

[0061] 然后在氧化石墨烯水溶液中加入11g的$FeCl_3 \cdot 6H_2O$和9.7g的$FeCl_2 \cdot 4H_2O$,并于45℃水浴下搅拌10min,使之混合均匀;再称取17g的浓氨水,滴加入混合溶液中,并保持加热和搅拌40min;待反应结束后,对反应产物进行磁分离,再用去离子水反复洗涤,于60℃下真空干燥12h后,得到黑色的氧化石墨烯包覆Fe_3O_4磁性纳米颗粒,即Fe_3O_4@GO;

[0062] 然后再将Fe_3O_4@GO分散至350mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,得到溶液A;

[0063] S2,将1g 1H,1H-全氟辛胺(FOA)溶解分散至200mL二氯甲烷中,并加入10mL三乙胺作为助溶剂,得到溶液B;

[0064] S3,将步骤S1得到的溶液A和步骤S2得到的溶液B混合均匀,并置于圆底烧瓶中,在90℃下加热回流搅拌48h,得到Fe_3O_4@GO-FOA悬浮液;经去离子水和乙醇多次洗涤后,于60℃真空干燥18h,得到FOA改性后的Fe_3O_4@GO,记为Fe_3O_4@GO-FOA;

[0065] S4,将步骤S3得到的Fe_3O_4@GO-FOA研磨后,超声分散于全氟聚醚油中,即可得到耐低温的全氟聚醚基磁性液体。

[0066] 对本实施例中的Fe_3O_4@GO磁性颗粒和全氟聚醚基磁性液体进行饱和磁化强度的测试，其VSM图分别如图1、图2所示。从图2可知，本实施例制得的全氟聚醚基磁性液体的饱和磁化强度较高，可以达到245Gs。采用透射电子显微镜对Fe_3O_4@GO磁性颗粒进行微观形貌结构分析，其TEM图如图3所示，可以观察到该磁性颗粒尺寸较为均匀，且其在全氟聚醚油基载液中可以稳定分散，不团聚，不沉降。此外，本实施例所制得的全氟聚醚基磁性液体，其可以在-40～200℃的温度范围内保持稳定，能够在低温下长期稳定工作，使用性能较为优异。

[0067] 实施例2

[0068] 本实施例提供了一种全氟聚醚基磁性液体，该全氟聚醚基磁性液体由氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒（γ-Fe_2O_3@GO）、表面活性剂(1H,1H-全氟辛胺)和基载液(全氟聚醚油)制得。

[0069] 该全氟聚醚基磁性液体的制备方法，包括如下步骤：

[0070] S1，称取2.6g氧化石墨烯(GO)超声分散于513mL超纯水中，得到质量分数为0.5％的氧化石墨烯水溶液；

[0071] 然后在氧化石墨烯水溶液中加入11g的$FeCl_3 \cdot 6H_2O$和9.7g的$FeCl_2 \cdot 4H_2O$，并于45℃水浴下搅拌10min，使之混合均匀；然后再称取17g的浓氨水，滴加入混合溶液中，并保持加热和搅拌40min；待反应结束后，对反应产物进行磁分离，再用去离子水反复洗涤，于100℃空气氛围中干燥12h后，得到氧化石墨烯包覆γ-Fe_2O_3磁性纳米颗粒，即γ-Fe_2O_3@GO；

[0072] 然后再将γ-Fe_2O_3@GO分散至350mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中，得到溶液A；

[0073] S2，将1g 1H,1H-全氟辛胺(FOA)溶解分散至200mL二氯甲烷中，并加入10mL三乙胺作为助溶剂，得到溶液B；

[0074] S3，将步骤S1得到的溶液A和步骤S2得到的溶液B混合均匀，并置于圆底烧瓶中，在90℃下加热回流搅拌48h，得到γ-Fe_2O_3@GO-FOA悬浮液；经去离子水和乙醇多次洗涤后，于60℃真空干燥18h，得到FOA改性后的γ-Fe_2O_3@GO，记为γ-Fe_2O_3@GO-FOA；

[0075] S4，将步骤S3得到的γ-Fe_2O_3@GO-FOA研磨后，超声分散于全氟聚醚油中，即可得到耐低温的全氟聚醚基磁性液体。

[0076] 本实施例中的磁性颗粒尺寸均匀，在全氟聚醚油基载液中可以稳定分散，不团聚，不沉降，所制得的全氟聚醚基磁性液体的饱和磁化强度为203Gs；且该全氟聚醚基磁性液体在-40～200℃的温度范围内能够保持稳定，可以在低温下长期稳定工作，使用性能较为优异。

[0077] 实施例3

[0078] 本实施例提供了一种全氟聚醚基磁性液体，该全氟聚醚基磁性液体由氧化石墨烯包覆的磁性纳米颗粒($CoFe_2O_4$@GO)、表面活性剂(1H,1H-全氟辛胺)和基载液(全氟聚醚油)制得。

[0079] 该全氟聚醚基磁性液体的制备方法，包括如下步骤：

[0080] S1，称取2.6g氧化石墨烯(GO)超声分散于513mL超纯水中，得到质量分数为0.5％的氧化石墨烯水溶液；

[0081] 然后在氧化石墨烯水溶液中加入9.7g的$CoCl_2 \cdot 6H_2O$和9.7g的$FeCl_2 \cdot 4H_2O$，并于45℃水浴下搅拌10min，使之混合均匀；然后再称取17g的浓氨水，滴加入混合溶液中，并保持加热和搅拌40min；待反应结束后，对反应产物进行磁分离，再用去离子水反复洗涤，于60

℃下真空干燥12h后，得到黑色的氧化石墨烯包覆$CoFe_2O_4$磁性纳米颗粒，即$CoFe_2O_4$@GO；

[0082] 然后再将$CoFe_2O_4$@GO分散至350mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中，得到溶液A；

[0083] S2，将1g 1H,1H-全氟辛胺(FOA)溶解分散至200mL二氯甲烷中，并加入10mL三乙胺作为助溶剂，得到溶液B；

[0084] S3，将步骤S1得到的溶液A和步骤S2得到的溶液B混合均匀，并置于圆底烧瓶中，在90℃下加热回流搅拌48h，得到$CoFe_2O_4$@GO-FOA悬浮液；经去离子水和乙醇多次洗涤后，于60℃真空干燥18h，得到FOA改性后的$CoFe_2O_4$@GO，记为$CoFe_2O_4$@GO-FOA；

[0085] S4，将步骤S3得到的$CoFe_2O_4$@GO-FOA研磨后，超声分散于全氟聚醚油中，即可得到耐低温的全氟聚醚基磁性液体。

[0086] 本实施例中的磁性颗粒尺寸均匀，在全氟聚醚油基载液中可以稳定分散，不团聚，不沉降，所制得的全氟聚醚基磁性液体的饱和磁化强度为216Gs；且该全氟聚醚基磁性液体在-40～200℃的温度范围内能够保持稳定，可以在低温下长期稳定工作，使用性能较为优异。

[0087] 在本发明中，术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中，对上述术语的示意性表述不必须针对的是相同的实施例或示例。而且，描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外，在不相互矛盾的情况下，本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

[0088] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例，可以理解的是，上述实施例是示例性的，不能理解为对本发明的限制，本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

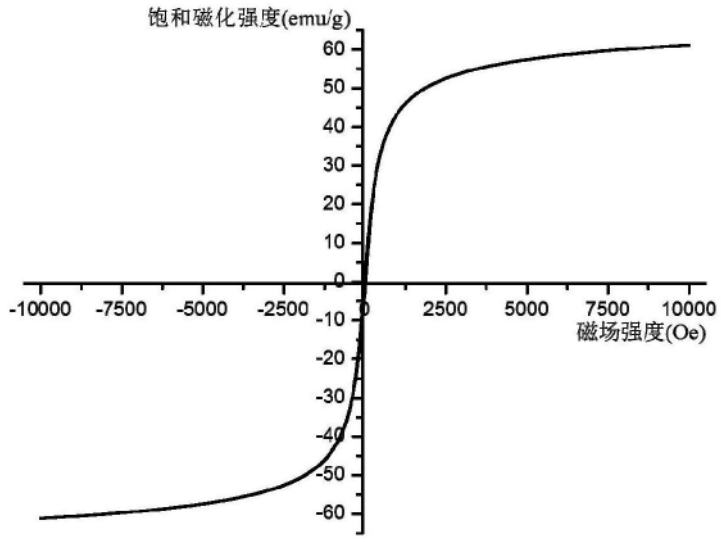

饱和磁化强度(emu/g)
60
50
40
30
20
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-10000
-7500
-5000
-2500
2500
5000
7500
10000
磁场强度(Oe)

图1

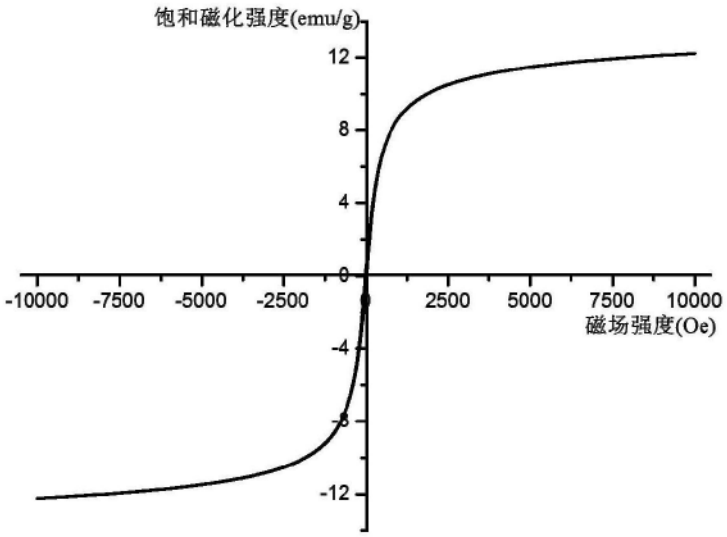

饱和磁化强度(emu/g)
12
8
4
0
-4
-8
-12
-10000
-7500
-5000
-2500
2500
5000
7500
10000
磁场强度(Oe)

图2

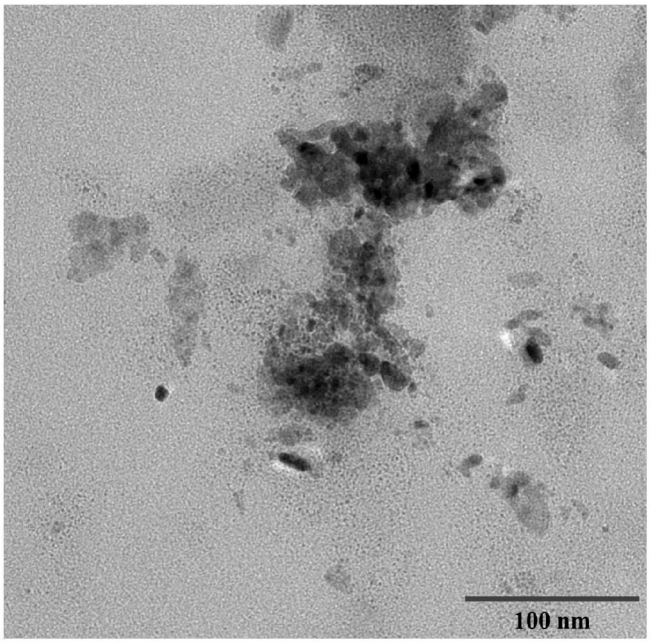


图3