

纳米 Fe_3O_4 磁性液体稳定性的研究*

张银燕**, 尹衍升, 张金升, 马来鹏

(山东大学教育部液态结构及遗传性重点实验室, 工程陶瓷山东省重点实验室, 济南 250061)

摘要: 从理论上解析了磁性颗粒之间的相互作用对纳米磁性液体稳定性的影响, 指出磁粒半径和浓度、表面活性剂的包覆是影响磁液稳定性的重要因素. 采用湿化学共沉淀法制备了纳米 Fe_3O_4 磁性液体, 经过 TEM 等手段的表征, 证明平均粒径为 10 nm, 稳定性良好. 实验研究了加料方式、搅拌速度、分散作用、表面活性剂包覆时机、包覆时间和加入量以及 pH 值诸多工艺因素对磁液稳定性的影响, 并分析了这些因素的影响机制.

关键词: 纳米; 磁性液体; 表面活性剂; 稳定性; TEM

中图分类号: TQ584.1 文献标识码: A

Study on the Stability of Nanosized Fe_3O_4 Magnetic Fluids*

Zhang Yinyan**, Yin Yansheng, Zhang Jinsheng, Ma Laipeng

(Shandong University, Key Laboratory of Liquid Structure and Heredity of Materials,

Ministry of Education, Engineering Ceramics Key Laboratory of Shandong Province, Ji'nan 250061)

Abstract The effect of interaction (attraction effect and repulsion effect) between magnetic particles on the stability of nanometer magnetic fluids was analyzed theoretically. It was pointed that the size and concentration of magnetic particles and the coating of surfactant were important factors affecting the stability of magnetic fluids. Nanosized Fe_3O_4 magnetic fluids were prepared by the chemical co-precipitation method. Characterized by means of TEM, zeta potential and so on, the magnetic fluids had the mean size of 10 nm and excellent stability. The stability of magnetic fluids was researched experimentally as to the factors such as the method of adding starting materials, the speed of stirring, dispersion effect, surfactants coating occasion, coating time and adding amount, and pH. The affecting mechanism of these factors was analyzed further.

Keywords Nanosized Fe_3O_4 , Magnetic fluids, Surfactant, TEM

1 引言

磁性液体又称磁流体, 是纳米磁性颗粒表面包覆表面活性剂, 并均匀地分散于基液中形成的一种稳定的磁性胶体溶液. 它具有流动性, 在外磁场的作用下, 能呈现磁性, 是一种新型的功能材料, 目前已广泛应用于润滑、密封、研磨、分选、换能、印刷、医药

等许多领域^[1]. 由于纳米级的磁粒巨大的比表面能以及磁粒之间的相吸力, 使得磁粒存在永久性的聚集作用. 因此, 防止磁粒团聚, 并保持其长期稳定分散, 成为磁性液体研究中的一项重要课题. 稳定性也自然成为评价磁性液体的重要性能指标之一, 它将直接影响磁性液体的使用性能和寿命. 影响磁性液体稳定性的因素纷繁复杂, 归纳起来主要有外部因

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (50242008).

** Corresponding author, E-mail: girlyanzzi@163.com Received 23 April 2003; in final form 29 August 2003.

素和内部因素两个方面。外部因素主要有重力场和外界磁场；内部因素主要有磁粒、表面活性剂和基液的物理化学性质及它们之间的相互作用。磁粒之间的相互作用是最主要的内部因素，将对磁液的稳定性产生至关重要的影响。

目前有关 Fe_3O_4 磁流体稳定性的理论研究已有报道^[2]，但从磁粒之间的相互作用的两方面——吸引作用和排斥作用来解释磁液稳定机理的研究还未见报道。本工作解析了磁性微粒的相互作用，并分析了影响因素；从实验上详细讨论了湿化学共沉淀法制备 Fe_3O_4 磁性液体过程中，若干工艺条件对其稳定性的影响，并从理论上进行了分析和解释。

2 磁粒间的相互作用及其影响因素

磁粒之间的相互作用包括吸引作用和排斥作用两个方面，分别用吸引势能和排斥势能来定量衡量。它们的相对大小决定了磁液能否稳定分散。

2.1 磁粒间的吸引作用

磁性液体不同于一般的胶体体系，由于其分散相颗粒具有磁性，磁性颗粒的异性磁极会相互吸引，因此，颗粒间除了范德华相吸力外，还存在着静磁引力。这两者共同构成了颗粒之间的吸引势能。

静磁引力的最大势能可表示为^[2]：

$$E_M = \frac{2}{9} \frac{M^2 r^3}{(K+2)^3} \quad (1)$$

式中， M 为磁化强度； r 为粒子半径； $K=(R/r-2)$ 为粒子表面距离与粒子半径之比； R 为粒子间的中心距离。

把悬浮在基液中的磁粒视为三维振子，则两个磁粒间的范德华引力势能可表示为^[2]：

$$E_f = \frac{1}{R^6} \frac{3x^2}{4} h\gamma_0 \quad (2)$$

式中， R 为振子平衡点间的距离； x 为极化系数（分子极化度）； h 为普朗克常数； γ 为电荷分布的特征振动频率。

无外界磁场存在时，若磁粒的热运动能足以克服这两种吸引势能，磁粒便不会发生聚集，并保持良好分散，否则，则会聚团沉淀。从(1)式可以看出，减少磁粒半径 r ，增大磁粒表面距离（以提高 K 值），均可降低 E_M 。 r 的大小主要由工艺条件决定， K 的大小由表面活性剂包覆层的厚度和磁粒的浓度决定。从(2)式可以看出，范德华引力势能与磁粒平衡点间距的 6 次方成反比，是一种粒子间普遍存在的短

程力，即随着 R 的增大，范德华力势能迅速地减弱。当磁粒间距为磁粒本身直径的 4~5 倍时， E_f 减弱至可以忽略不计^[3]。因此，通过表面活性剂对磁粒表面进行包覆以及控制磁粒浓度，保持颗粒之间间隔足够远，就可以大大降低 E_f 。此外，表面活性剂在磁粒表面的吸附还可以极大地降低磁粒的比表面能，减少团聚的趋势。

2.2 磁粒间的排斥作用

磁性液体中磁粒间的排斥作用主要是来自于磁粒双电层的静电斥力和熵斥力。在极性基液中，带电的粒子在相互靠近时，双电层重叠，会产生静电斥力，将磁粒分开。如果粒子表面吸附的表面活性剂分子的链足够长，同时会产生空间稳定效应，即当两个带有长链表面活性剂的磁粒接近时，由于空间限制使分子链采取的可能构型数减少，构型熵减少，而产生排斥作用，称为熵排斥作用，使磁粒稳定^[4]。非极性基液中的磁粒，主要靠表面活性剂的长链形成空间位阻产生熵斥力，使颗粒相互隔开，以达到稳定分散的目的。

因此，选择适当的表面活性剂，使其在颗粒表面形成永久牢固的吸附层，发挥静电稳定作用和空间位阻稳定作用，将对磁液稳定性产生积极贡献。

综上所述，减少磁粒半径，用表面活性剂对磁粒进行包覆，控制磁粒浓度，就能有效地降低吸引势能和比表面能，增大排斥能，提高磁性液体的稳定性。

3 实 验

本实验基于湿化学共沉淀法的原理，以 FeCl_3 溶液、 FeCl_2 溶液和 NH_4OH 溶液为反应物，分别用数种表面活性剂进行包覆，采用两种工艺方法制备了 Fe_3O_4 磁性液体。

3.1 表面活性剂预先加入法

配制 0.4 mol/L FeCl_3 溶液 50 mL 和 0.4 mol/L FeCl_2 溶液 30 mL，与适量表面活性剂混合，搅拌至均匀。在密闭条件下，边搅拌边滴加 NH_4OH 溶液，至当量后过量 20%，继续搅拌 30 min，将此中间溶液超声分散 1 h，再搅拌 6 h，然后洗涤 7~10 次，在湿沉淀中加入去离子水，定容至 80 mL，强力超声分散 30 min，加稀盐酸调至酸性，再超声分散 30 min，即得 Fe_3O_4 磁性液体。

3.2 表面活性剂同时加入法

表面活性剂在反应溶液变棕色时开始均匀滴加，其它步骤同 3.1。

4 工艺条件对磁液稳定性的影响

4.1 加料方式和搅拌速度的影响

在实验中,我们将氨水溶液以 0.01 mL 的小液滴方式均匀地滴入 FeCl_3 和 FeCl_2 混合溶液中,并同时磁力搅拌.在反应的不同阶段适当调整 NH_4OH 的滴加速度和搅拌速度:在开始阶段,由于磁粒较少,滴加速度可快些,搅拌速度慢些;随着反应的进行,磁粒浓度变大,要减慢滴加速度,增大搅拌速度.透射电镜照片(图 1)证明,这种同时滴加方式再配合控制搅拌速度的工艺措施,有利于磁粒粒径减小,得到的磁粒平均粒径不超过 10 nm.由于反应阶段是最终获得细小磁粒最关键的阶段,以小液滴加入,在反应微区中与 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 作用的 NH_4OH 量少,生成的磁粒小,在磁力搅拌下,生成物被快速旋转的液流带走,又防止了磁粒在反应微区的聚集.

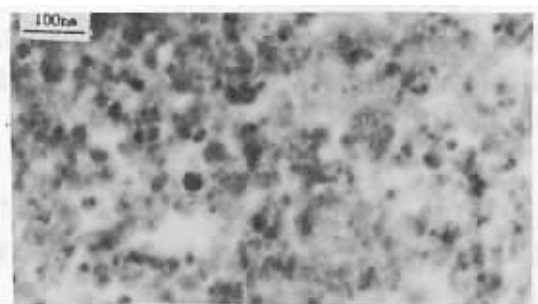


图 1 制备磁液的 TEM 照片

Fig. 1 TEM microphotograph of prepared magnetic fluids

4.2 分散作用的影响

机械搅拌分散和超声分散是两种常用而重要的分散作用^[5].机械搅拌适于均匀混合和打开较大团聚体,超声分散是依靠超声波的高频振动和空化效应,产生强烈射流和局部冲击波,瓦解、细化颗粒,对小的团聚体有较好的分散作用.实验中根据两种分散作用的特点,在制备磁液的不同阶段,采用不同的分散方式(实验方法见 3.1 表面活性剂同时加入法).反应阶段采用机械搅拌,使反应物混合均匀,防止反应产物在反应微区的聚集.氨水滴加结束后,要继续搅拌一段时间以保证反应完全.滴定结束后的混合液有较高的离子强度和 pH 值(大于 9),若不搅拌,磁粒会自发沉淀,不利于反应进行,磁粒也可能团聚长大.因此滴定后的搅拌是重要的.反应结束后,要进行超声分散和长时间的机械搅拌.超声分散的目的是使离子更好地分散开以利表面活性剂包覆完全;后续进行的长时间搅拌是为了给予充足的

包覆时间.洗涤后也要进行机械搅拌和超声分散,以打开洗涤过程中形成的团聚体,并促进包覆.实验证明,这两种分散方式的适时穿插进行,取得了良好的效果,得到的磁液稳定性优良.

4.3 表面活性剂包覆时机的影响

实验表明,在化学反应阶段同时滴加表面活性剂,有利于得到细小的磁粒.这是因为及时包覆的表面活性剂阻碍了反应生成物在颗粒表面的进一步沉积,因而,对 Fe_3O_4 粒子的长大有明显的阻碍作用.此外,表面活性剂的包覆还能显著地降低超细颗粒的比表面能,防止小颗粒的相互聚集.

4.4 表面活性剂包覆时间的影响

实验证明表面活性剂的包覆需要一定时间.本实验采用 PMAA- NH_4 作表面活性剂,反应前加入.在其它条件相同的情况下,仅改变包覆时间做两组实验:按 3.1 方法制备两份中间溶液,第一份在反应完全后立即洗涤,第二份在反应完全后,超声分散 1 h,搅拌 8 h,再洗涤.结果第一份磁液 12 h 后就发生沉降,而第二份磁液数月后仍能保持稳定分散.这是由于粒子生成后立即形成溶剂化膜并吸附其它粒子,延缓了表面活性剂分子在表面上的吸附;此外,反应完成后所得反应混合液中有过量的氨水,使液相呈强碱性,不利于表面活性剂包覆;同时液相中的离子强度过高,也不利于包覆.即使包覆,与磁粒表面结合也很弱,立即洗涤会洗去表面活性剂,未包覆的磁粒在洗涤沉淀过程中还可能发生团聚.这些因素均对磁粒的稳定悬浮产生不利影响.而长时间的搅拌过程,一方面使 NH_4OH 挥发,磁液 pH 值下降,离子强度有所降低;另一方面,表面活性剂有足够时间与磁粒结合(物理吸附和化学吸附),从而提高了磁液的稳定性.

4.5 表面活性剂加入量的影响

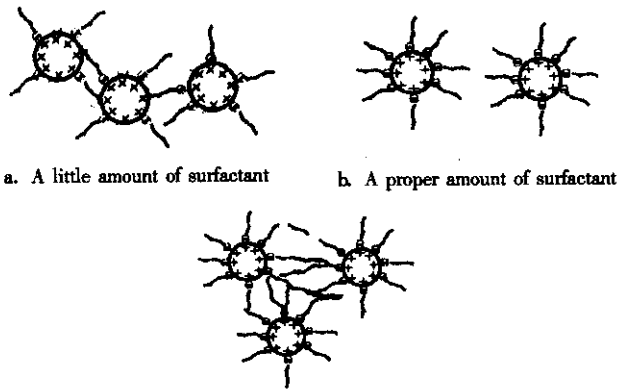
以油酸钠作表面活性剂,在工艺条件不变、基液量一定的情况下,仅改变油酸钠的加入量,得到磁液的稳定性见表 1.由表 1 可知,在本实验条件下,油酸钠加入过少(<0.2 mL)或过多(≥ 0.6 mL),都得不到稳定悬浮的磁液.这是由于在酸性条件下 Fe_3O_4 是正溶胶,油酸钠为阴离子型表面活性剂,在油酸钠浓度很低时,一方面颗粒表面吸附的阴离子中和了表面正电荷,静电斥力减弱;另一方面,由于吸附的表面活性剂太少,不能形成有效的空间位阻,而且会造成颗粒上大量的未吸附空位,相邻颗粒上吸附的表面活性剂的非极性端易吸附于其上,导致

表 1 制备磁性液体(水基,油酸钠作表面活性剂)的性能

Table 1 Properties of prepared magnetic fluids(water-based , sodium oleate as surfactant)

No. of samples	Sodium oleate/mL	Suspension stability		
		After 12 h	After 5 days	After 15 days
S1	0.2	Good	Good	Deposit slightly
S2	0.4	Good	Good	Good
S3	0.6	Deposit slightly	Deposit completely	
S4	1.0	Deposit slightly	Deposit completely	

粒子团聚(如图 2a)。随着油酸钠的浓度增大,其在颗粒表面的吸附量也增加,更多的表面电荷被中和,静电斥力下降,但空间位阻效应同时增强,当吸附量达到一定时,空间位阻效应足以使磁粒稳定悬浮。我们对制备的稳定磁液做电泳实验,测得 Zeta 电位 = +0.04669 V,这个值很小,表明颗粒带的正电荷很少,静电斥力的作用很小,主要是空间位阻的稳定机制起作用(如图 2b)。油酸钠的吸附量随加入量增加继续增大,直至达到饱和吸附量,这时再加入油酸钠,过量的这一部分将会溶解在溶液中,达到一定浓度时便会与吸附于磁粒表面的油酸钠发生缠结,将磁粒连接成大块而发生絮凝(如图 2c)。



c. A excessive amount of surfactant greatly
图 2 磁性颗粒和表面活性剂相互作用示意图

Fig. 2 Schematics of interaction between magnetic particles and surfactant

4.6 pH 值的影响

对于水基磁液, pH 值对磁液稳定性的影响是显著的。我们已经谈到, pH 值过高(>12)会造成离子强度太高,不利于表面活性剂的包覆。pH 值调整为何值最理想,与使用的表面活性剂种类有关。实验表明,对于 Fe_3O_4 体系,使用油酸、油酸钠作表面活性剂,在 pH 为酸性的条件下,可以获得稳定性好的

磁液,而对于 SD-03 表面活性剂,在 pH = 9 时稳定性较好,在酸性条件下,稳定性差。这可能由于前三种均为阴离子型表面活性剂,它们与荷正电的颗粒表面形成静电引力,酸性越强,颗粒表面荷正电越多,增大了 Zeta 电位,静电斥力增加。而对于 SD-03,在酸性条件下会发生脱附,在 pH = 9 时,吸附很好。SD-03 的电泳实验测得 Zeta 电位为 -0.1259 V,这个值较大,说明颗粒表面带较多负电荷,SD-03 与表面的结合可能存在较强的化学键合或极性吸附。

5 结 论

1. Fe_3O_4 磁粒的粒径、含量、分散方式和时机,表面活性剂的种类、加入量和加入时机等因素对 Fe_3O_4 磁性液体的稳定性有重要影响。
2. 反应物 (FeCl_3 和 FeCl_2 溶液)为 0.2 mol/L, NH_4OH 以小液滴滴入反应液,并加入适量表面活性剂,可制备平均粒径为 10 nm 的磁液。
3. 制备 Fe_3O_4 磁性液体时,以油酸、油酸钠作表面活性剂,在酸性条件下稳定性好;以 SD-03 作表面活性剂, pH = 9 时稳定性好。

参 考 文 献

- [1] Yao Rujie (姚如杰), Translation, *Lubrication and Seals* (润滑与密封), 1994, 3 : 64
- [2] Jiang Bingzhi (蒋秉植), Yang Jianmei (杨健美). *Lubrication and Seals* (润滑与密封), 1995, 3 : 61
- [3] Zhang Maorun (张茂润). *Journal of Ningbo University* (宁波大学学报), 1998, 6 : 28
- [4] Xu Yanli (徐燕莉). The Function of Surfactants (表面活性剂的功能), Beijing (北京): Chemistry Publishing Press (化学工业出版社), 2000. 6
- [5] Zhang Jinsheng (张金升), Yin Yansheng (尹衍升), *et al. Science in China E* (中国科学 E), 2003, 33 : 61