氨水添加方式对硅油基磁流体性能的影响

赵子粉,邵慧萍,林 涛,郑 航,吴胜江

(北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083)

摘 要:采用化学共沉淀法制备纳米 Fe₃O₄ 磁颗粒,用油酸钠作表面活性剂对其进行表面改性,用硅油作为载液制备出 硅油基磁流体。重点研究了氨水的不同添加顺序及氨水的不同添加速度对磁流体性能的影响,通过磁性能测试、观察 磁流体静置后的沉降现象以及透射电镜对磁流体进行表征,结果表明先加氨水再加油酸钠制备的磁流体分散稳定性好, 其饱和磁化强度为 11.4 (A m²)/kg,进一步研究了以 10 mL/min 速度滴加氨水再加油酸钠,得到的磁流体分散稳定性较 好,其饱和磁化强度为 14.3 (A m²)/kg。

关键词: Fe₃O₄; 氨水; 磁性能; 分散性; 磁流体
中图法分类号: TG138.1
文献标识码: A
文章编号: 1002-185X(2016)06-1609-06

磁流体,也称为磁性流体,是由包覆了表面活性 剂的纳米磁性颗粒均匀分散在载液中形成的稳定胶体 溶液。磁流体在静态下无磁性,当外加磁场作用时才 表现出磁性。磁流体具有小尺寸效应、表面效应、量 子尺寸效应和宏观量子隧道效应等特殊性质,它将固 体的磁性和液体的流变性巧妙地结合起来,由于其纳 米微粒的特性而呈现出与传统磁性材料不同的特殊的 磁、光、电现象^[1,2]。因此可以用来制备具有特定功能 的产品,被广泛应用于机械、生物医药,尤其是传热 强化、密封、传感器、磁悬浮、磁记录等多种领域^[3-5]。

纳米 Fe₃O₄ 颗粒由于具有良好的磁性能,制备工 艺简单,无毒无污染等特点,是目前研究最多的磁性 材料[6,7]。根据磁流体载液的不同可以分为水基磁流 体、油基磁流体和金属基磁流体。由于载液承载着磁 流体的流动性质,因此对于特定的载液需要选择合适 的表面活性剂以得到最好的稳定性。硅油具有耐高温、 低黏度、低蒸气压、化学稳定性好、黏度随温度变化 小、与水及一般机械用油不相互溶,是制造磁流体的 理想载液^[8-10],但与一般的有机液体相比硅油的分散 性比较差,导致磁流体的饱和磁化强度和稳定性不高, 而这很大程度上受到磁性颗粒大小和分布的影响,因 此要得到性能良好的硅油基磁流体,首先必须解决磁 性颗粒的制备问题。只有磁性颗粒大小均匀、有较好 的超顺磁性和较高的饱和磁化强度,才可得到磁性能 和稳定性较好的磁流体。通过参考相关文献[11]和一 系列的研究可知,化学共沉淀法是目前制备 Fe₃O₄颗 粒最常用的方法之一,它通常用氨水作为沉淀剂,本 实验重点研究了氨水和表面活性剂添加的先后顺序以 及氨水的添加速度对 Fe₃O₄ 磁流体磁性能和分散稳定 性的影响。

1 实 验

试剂: FeCl₃ 6H₂O, FeSO₄ 7H₂O, 油酸钠, 油酸, OP-7, 25%~28% NH₃ H₂O, 丙酮, 硅油, 所有试剂都 为分析纯。

仪器: FA1004N 型电子天平, 仪表恒温水浴锅, JJ-1A 精密定时电动搅拌器, BILON-1000 超声波材料 乳化分散器, 离心机 TG16-WS, PPMS-9 物理性能测量 系统(VSM 型振动样品磁强计), TECNAIF20 型透射 电子显微镜(TEM)。

共沉淀法制备纳米 Fe_3O_4 磁性颗粒的反应式为: $Fe^{2+}+Fe^{3+}+OH^-{\rightarrow}Fe_3O_4+H_2O_\circ$

按比例 n(Fe³⁺):n(Fe²⁺)=3:2,称取一定配比的 FeCl₃ 6H₂O 和 FeSO₄ 7H₂O 放入到适量的去离子水中 溶解,并使溶液温度保持在 75 ℃左右。量取过量的 NH₃ H₂O 从而使溶液显碱性,采用在表面活性剂油酸 钠粉末加入前和加入后的不同添加顺序以及添加速度 向溶液中加入 NH₃ H₂O,在机械搅拌的情况下,反应 生成 Fe₃O₄ 胶体。氨水反加是先将油酸钠和氨水混合 搅拌得到悬浮液,再将溶有 FeCl₃ 6H₂O 和 FeSO₄ 7H₂O 的水溶液加到悬浮液中,同样在机械搅拌的情况下, 反应得到 Fe₃O₄ 胶体。将烧杯从水浴箱中取出,在外

收稿日期: 2015-06-01

基金项目: 国家自然科学基金 (51274039)

作者简介:赵子粉,女,1989年生,硕士生,北京科技大学新材料技术研究院粉末所,北京 100083,电话: 010-82377286, E-mail: shaohp@ustb.edu.cn

加磁场作用下使 Fe₃O₄ 沉降下来,去掉上层清液,反 复用去离子水清洗至中性,再用丙酮多次清洗 Fe₃O₄ 胶体,去除残留离子和多余水分,低温烘干 Fe₃O₄ 磁 颗粒。将磁颗粒、油酸、OP-7 和硅油按一定的比例放 入烧杯中,先用玻璃棒搅拌均匀,再将混合物通过超 声分散仪超声搅拌 30 min 后,即得到硅油基磁流体。 对不同条件下制备的磁颗粒进行了磁性能测试,通过 磁滞回线比较其饱和磁化强度的大小; 对磁流体除进 行磁性能测试外,还通过透镜照片观察磁流体中磁颗 粒的粒径大小和形貌。

2 结果与讨论

2.1 氨水添加顺序的影响

在制备纳米 Fe₃O₄ 磁性颗粒过程中,因为溶液中 酸碱度对反应生成 Fe₃O₄ 颗粒起着关键的作用,因此 对氨水的添加顺序:在表面活性剂油酸钠加入之前、 之后添加,以及氨水反加的方式^[12]进行了重点研究, 对比其添加顺序对 Fe₃O₄ 颗粒及其磁流体磁性能的影 响。将不同条件下制备的 Fe₃O₄ 颗粒做同样的处理得 到相应的磁流体:即将5g充分干燥的Fe₃O₄颗粒放入 50 mL的小烧杯中,向其中滴加一定配比的表面活性 剂和 20 mL 的硅油, 通过超声分散便得到硅油基磁流 体。图1中的曲线1,2,3分别是先加氨水后加油酸 钠、先加油酸钠后加氨水、氨水反加条件下得到的 Fe₃O₄ 磁颗粒及其磁流体的磁滞回线,其中图 1a 是 Fe₃O₄磁颗粒的磁滞回线,图 1b 是 Fe₃O₄磁流体的磁 滞回线。从图 1a 可以看出 3 种情况下得到的磁颗粒均 显示出较好的超顺磁性,且相差不大,其中曲线1和 3 基本重合,曲线 2 即先加油酸钠后加氨水时对应的 饱和磁化强度为 60.1 (A m²)/kg。用来进行饱和磁化强 度测试的磁流体是把制备的磁流体通过离心、放置 60 d 后除去沉降在离心管底部的大颗粒,然后将其余部 分进行超声然后再分散,再次形成均匀的磁流体。由 于磁颗粒在硅油中不稳定时就容易下沉,所以直接影 响了磁流体中磁性颗粒的固含量,从而影响了磁流体 的饱和磁化强度。从图 1b 中可以看出 3 种情况下的磁 流体的饱和磁化强度也相差不大,曲线3即氨水反加 时对应的饱和磁化强度最低为 10.0 (A m²)/kg, 而先加 入氨水再加油酸钠对应的磁流体的饱和磁化强度稍高 些,为11.4 (Am²)/kg。

其次将磁流体静置 60 d 后,对比其沉降现象来表 征磁流体的分散稳定性的好坏^[13]。图 2 是制备的 3 种 Fe₃O₄磁流体通过离心、静置 60 d 后的沉降现象。具 体操作是:分别量取一定体积的已制备好的磁流体放 入离心管中,在离心机转速为 5000 r/min 的条件下离 心 10 min,然后将磁流体轻轻倒入试管中静置 60d 后 观察磁流体的沉降状况。从图 2 可以看出,试管 c 的 沉降现象最明显,试管 a 和 b 相差不大,即氨水在反 加情况下磁流体的稳定性最差,氨水先加和后加的情 况下沉降现象均不明显。

最后通过透射电镜照片来对比3种情况下得到的 磁颗粒的大小及形貌。图 3 是 Fe₃O₄ 磁流体中磁性颗 粒的 TEM 照片。试样制备过程如下:将沉降的磁流 体超声后再分散得到的磁流体分别取一滴滴入 3 个烧 杯中,分别加入 20 mL 的无水乙醇稀释,放入超声仪 上超声分散 30 min, 然后各取两滴滴加到相同规格的 铜网上。从图 3 可以看出 3 种情况下得到的磁流体中 的磁颗粒的分散性还是有所差别的,其中图 3a 即先加 氨水后加油酸钠时和图 3b 即先加油酸钠后加氨水时 所对应的磁颗粒出现轻微团聚现象,颗粒外形近似球 形, 粒径范围是 8~10 nm。而图 3c 在氨水反加情况下 磁流体的分散效果最差,颗粒团聚现象较为严重。从 Fe₃O₄ 晶核生长机理分析^[13],当反加时,因为溶液中 有弱碱存在,晶核瞬间生成,由于颗粒间的距离很近, 油酸钠来不及包覆,颗粒就聚集长大形成大颗粒,直 至形成沉淀析出,因此颗粒的团聚现象很严重。先加 氨水后加油酸钠时,所制备的 Fe₃O₄ 磁性颗粒晶化较 充分,最后的生成物中则不含-OH;而先加油酸钠后 加氨水时,反应中 Fe₃O₄磁性颗粒晶化不充分,Fe₃O₄ 磁性颗粒中会含有-OH,在水溶液中磁颗粒表面会形 成羟基桥,将颗粒与颗粒团聚在一起,形成硬团聚体, 超声分散也不能将其分散开。

综上所述, 氨水 3 种添加顺序所对应的 Fe₃O₄的 磁颗粒均显示出较好的超顺磁性, 饱和磁化强度相差 不大, 而磁颗粒在磁流体中的分散稳定性有明显的区 别, 其中先加氨水后加油酸钠对应的磁颗粒在磁流体 中的分散稳定性最好, 而氨水反加时对应的分散稳定 性最差。

2.2 氨水添加速度的影响

在其它实验条件一定的情况下,采用不同的添加 速度向溶液中加入一定量的 NH₃ H₂O: 一是采用倾入 的快速加入方式,二是用滴定管控制 10 mL/min 缓慢 加入氨水的慢速加入方式。待充分反应得到 Fe₃O₄ 胶 体后,向其加入适量的无水乙醇,静置一段时间后, 加入适量的盐酸将溶液的 pH 调节在 5 左右,再加入 适量的油酸钠粉末,搅拌 30 min,使油酸钠充分的包 覆在 Fe₃O₄ 磁颗粒表面^[14,15]。

图 4a 是氨水不同添加速度所对应的磁颗粒的磁 滞回线,其中曲线1和2分别是氨水快速和慢速加入 到盐溶液时所得到的磁滞回线,从图可以看出,2种



图 1 氨水不同添加顺序改性后 Fe₃O₄ 的磁滞回线

Fig.1 Magnetic hysteresis loops of modified Fe_3O_4 : (a) Fe_3O_4 particles and (b) Fe_3O_4 magnetic fluid



图 2 氨水不同添加顺序磁流体离心后的沉降现象

Fig.2 Magnetic fluid sedimentation after centrifugation: (a) the ammonia before sodium oleate, (b) the sodium oleate before ammonia, and (c) the ammonia anti-added

情况下的磁颗粒磁性能相差无几,分别是 66.2 和 64.3 (A m²)/kg。图 4b 是氨水不同添加速度所对应的磁流体的磁滞回线,其中曲线 1 和 2 分别是快速和慢速加入氨水时所得到的磁流体的磁滞回线。从图可以看出,



图 3 氨水不同添加顺序磁流体中磁颗粒的 TEM 照片 Fig.3 TEM micrographs of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles: (a) the ammonia before sodium oleate, (b) the sodium oleate before ammonia, and (c) the ammonia anti-added

慢速添加时的磁流体磁性能明显较好,其饱和磁化 强度达到 14.3 (A m²)/kg,而快速添加时的磁流体饱 和磁化强度为 12.0 (A m²)/kg。由于磁流体的饱和磁 化强度主要与磁颗粒的大小和磁颗粒的固含量(即 为磁性颗粒的量)有关,虽然快加氨水时比慢加氨 水时得到的磁颗粒粒径较大(如图 6 所示),但快加 氨水时制备的磁流体分散稳定性比慢加氨水时要差 (如图 5 所示)。这是因为在快加氨水时得到的磁颗 粒成核的速度较快,所以生长相对也较快,形成的 磁性颗粒相对较大些,容易团聚,不够稳定。为了 提高磁流体的稳定性,在磁性颗粒分散过程中,采 用简单离心程序,在离心过程中有大颗粒因为团聚 作用而沉降,得到的磁流体固含量相对来说较低, 因此快加氨水时所对应的磁流体的饱和磁化强度值 要比慢加氨水时的略低些。从 Fe₃O₄ 晶核生长机理 方面进一步分析可得: 慢速添加氨水过程中,形成 了较为均匀的磁颗粒,且分散为较均匀的磁流体; 相比之下,快速添加氨水的情况下,磁核很快形成, 核-核间容易结合团聚形成大的颗粒,这些团聚的大 颗粒在分散成磁流体时不稳定而沉降,直接影响了 磁流体中磁颗粒的固含量,导致快速加入时对应的 磁流体的饱和磁化强度较低。

图 5 是制备的两种 Fe₃O₄磁流体在离心、静置 60 d 后的沉降现象:分别量取一定体积的已制备好的磁流 体放入离心管中,在离心机转速为 5000 r/min 的条件 下离心 20 min,将磁流体轻轻倒入试管中静置 60 d 后 观察其沉降情况。从图中可以看出两者均出现轻微的 沉降现象, 而图 5b 的沉降现象更明显, 即慢速加入氨 水时对应的磁颗粒在磁流体中的分散稳定性较好些。 图 6 是氨水不同添加速度下所对应的 Fe₃O₄ 磁流体中 磁颗粒的 TEM 形貌, 在图 6a 中可以看出磁颗粒分散 比较均匀,有部分团聚现象,颗粒外观近似球形,粒 径尺寸为 5~8 nm。图 6b 中磁颗粒基本接近单分散, 分散性明显好于图 6a 所示,并且颗粒间距一定,外观 近似球形,粒径尺寸为 3~6 nm。从 Fe₃O₄ 晶核生长机 理分析,晶核是在瞬间生成均匀的颗粒,粒径尺寸大 概在 3 nm 左右, 如图 6b 中的较小颗粒。当氨水缓慢 加入到盐溶液中时,最先形成的晶核在溶液中扩散开 来,颗粒间距较大,不容易使颗粒聚集而形成大颗粒, 随着氨水的不断缓慢加入,在继续形成新的晶核的同 时,部分新晶核会在原本的晶核基础上长大,如图 6b 中的现象,即相当一部分颗粒尺寸在3nm左右,部分 颗粒尺寸在 5~6 nm。当氨水快速加入到盐溶液中时, 瞬间形成的晶核太多,晶核来不及扩散,部分晶核除 了会在原本晶核基础上生长,还会相互团聚而形成较 大的颗粒,如图 6a 所示。

进一步研究发现,在先慢速加入氨水,后加入油 酸钠的条件下制备的磁流体在磁场下表现出明显地磁 锥现象。如图 7 所示,把 25 mL 磁流体放入直径为 5.5 cm 的培养皿中,将 50 mm×50 mm×25 mm 钕铁硼磁 铁固定到培养皿下面,磁流体出现了数量明显地磁锥 现象。综上所述,慢速加入氨水时得到的磁流体的分 散稳定性比快速加入氨水时的要好,所以本研究采用 共沉淀法制备 Fe₃O₄磁性颗粒时,慢加氨水、调节 pH 后加油酸钠,得到 Fe₃O₄磁颗粒磁性能好,制备的磁 流体的磁性能高、分散稳定性好以及在磁场下呈现出 明显地磁锥现象。





Fig.4 Magnetic hysteresis loops of samples: (a) Fe_3O_4 particles, and (b) Fe_3O_4 magnetic fluid



图 5 氨水不同添加速度磁流体离心后的沉降现象

Fig.5 Magnetic fluid sedimentation after centrifugation:(a) adding the ammonia rapidly and (b) adding the ammonia slowly



图 6 氨水不同添加速度磁流体中磁颗粒的 TEM 照片

Fig.6 TEM micrographs of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles:(a) adding the ammonia rapidly and (b) adding the ammonia slowly





Fig.7 Morphology of magnetic fluid in a magnetic field

3 结 论

1) 成功制备出稳定性良好的磁流体,其饱和磁化 强度为 14.3 (A m²)/kg,磁颗粒的粒径尺寸为 3~6 nm, 磁流体中磁性颗粒分散均匀,并在磁场作用下表现出 明显地磁锥现象。

2) 对比氨水不同的添加顺序对 Fe₃O₄ 的磁性能以 及磁颗粒在磁流体中分散稳定性的影响,得出 3 种情 况下的 Fe₃O₄ 磁颗粒及磁流体的磁性能均较好,磁颗 粒的饱和磁化强度均在 60 (A m²)/kg 左右,先加氨水 后加油酸钠对应的磁流体分散稳定性最好,磁流体的 饱和磁化强度为 11.4 (A m²)/kg。

3) 对比氨水添加速度对 Fe₃O₄ 的磁性能以及磁颗粒在磁流体中分散稳定性的影响,得出慢速加入氨水时得到的颗粒接近单分散,微观形貌近似球形,粒径为 3~6 nm,磁颗粒的饱和磁化强度为 64.3 (A m²)/kg,制备的磁流体饱和磁化强度为 14.3 (A m²)/kg,磁颗粒在磁流体中的分散稳定性要优于快速加入氨水的情况。

参考文献 References

- Lu Anping(刘安平), Yang Xueheng(杨学恒). Functional Materials(功能材料)[J], 2010, 41(2): 275
- [2] Ji Ye(季 业), Shao Huiping(邵慧萍), Guo Zhimeng(郭志猛) et al. Journal University Science Technology Beijing(北京科 技大学学报)[J], 2011, 33(6): 751
- [3] Hu Dawei(胡大为), Wang Yanmin(王燕民), Pan Zhidong(潘 志东). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学 报)[J], 2012, 40(4): 583
- [4] Tan Yiming(谭易明), Shao Huiping(邵慧萍), Ji Ye(季业) et al. Powder Metallurgy Technique(粉末冶金技术)[J], 2012, 30(2): 163
- [5] Wu Wei (吴 伟), He Quanguo(贺全国), Hu Rong(胡 蓉) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(3): 238
- [6] Kim D K, Zhang Y, Voit W et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials[J], 2001, 225: 30
- [7] Ye Nan(叶 楠), Tang Jiancheng(唐建成), Zhuo Haiou(卓海 鸥). Powder Metallurgy Technique(粉末冶金技术)[J], 2013, 31(2): 38
- [8] Zhou Hongmei(周红梅), Zhang Maorui(张茂润). Thesis for Doctorate(博士论文)[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2007: 10
- [9] Liu Yongjian(刘勇健), Zhuang Hong(庄 虹), Liu Lei(刘 蕾) et al. Journal of University of Science and Technology Suzhou (苏州科技学院学报)[J], 2004, 21(4): 13
- [10] Lu Xiaorong(陆小荣), Wang Chao(王 超), Zhang Zhenzhong(张振忠). Materials for Mechanical Engineering (机械工程材料)[J], 2009, 33(7): 3
- [11] Zhang Wei(张 伟), Zhang Bangwen(张邦文), Yuan Zeming (袁泽明). Journal of Inner Mongolia University of Science and Technology(内蒙古科技大学学报)[J], 2012, 31(4): 349
- [12] Qiu Xingping(邱星屏). Journal of Xiamen University, Natural Science(厦门大学学报,自然科学版)[J], 1999, 38(5):

711

[13] Wang Wenmei(王文梅), Sun Chuanyao(孙传尧). Thesis for Doctorate(博士论文)[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2006: 35

[14] Xu Haixing(徐海星), Li Ran(李 冉), Xu Peihu(许沛虎).

Journal of Yanshan University(燕山大学学报)[J], 2012, 36(2):145

[15] Pei Bian, Thomas J McCarthy. Langmuir[J], 2010, 26(9): 6145

Influence of Adding Ammonia Method on the Property of Silicon-Oil-Based Magnetic Fluid

Zhao Zifen, Shao Huiping, Lin Tao, Zheng Hang, Wu Shengjiang

(Institute for Advanced Material & Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Fe_3O_4 magnetic nanoparticles were prepared by a coprecipitation method with sodium oleate as surfactant modification, and magnetic fluid was prepared with silicon oil as the carrier. The influence of different adding ammonia orders and different adding speeds on the property of magnetic fluid was studied. The Fe_3O_4 magnetic fluid was tested by VSM, the settlement after standing and TEM. The results show that when the ammonia is added before the sodium oleate, the dispersivity of the magnetic liquid is the best and the saturation magnetization is 11.4 $(A \cdot m^2)/kg$. Furthermore, with dripping ammonia at a speed of 10 mL/min before adding the sodium oleate, the dispersivity of the magnetic liquid is better and the saturation magnetization is 14.3 $(A \cdot m^2)/kg$.

Key words: Fe₃O₄; ammonia; magnetic property; dispersivity; magnetic fluid

Corresponding author: Shao Huiping, Associate Professor, Institute for Advanced Material & Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-82377286, E-mail: shaohp@ustb.edu.cn