

研究简报

 Fe_3O_4 磁液的悬浮率测定及稳定性研究韦勇强¹ 赖琼钰^{*1} 余鼎¹ 吉晓洋²⁽¹⁾ 四川大学化学学院, 成都 610064⁽²⁾ 四川大学分析测试中心, 成都 610064关键词: Fe_3O_4 超细粉 磁液 悬浮率 稳定性分析分类号: O614.81¹ O648.12³

磁液(Magnetic Fluid)亦称磁流体,由磁性颗粒、稳定剂(表面活性剂)和载液三部分组成,具有固体的磁性和液体的流动性。作为一种新型功能材料,被广泛应用于扬声器、密封、润滑、医药和航空航天等方面^[1]。

目前研究应用最多的磁液是 Fe_3O_4 磁液。 Fe_3O_4 磁液的制备方法很多,一般先制得纳米尺寸的磁粉,再利用表面活性剂包覆改性,使其具有亲水性或亲油性后通过胶溶等方式来获得稳定磁液。

磁液是一种胶体溶液,而不是均一液体或固体,所见文献报道都是通过目测或光学显微镜观察法来定性评价磁液分散稳定性。如何更好地反映磁液的实际稳定性,尚无公认的定量方法。对于胶体分散体系,颗粒悬浮沉降分析是一种快速可靠的评价体系分散稳定性的方法^[2,3],但常规的沉降称重分析法仅适用于粗分散体系分析,不适用颗粒小于 100nm 分散体系的悬浮稳定性分析。

本文在比较各种制备方法的基础上,采用改进的化学共沉淀法^[4,5]制备得到了 Fe_3O_4 磁液,同时综合沉降称重法和滴定法的特点得到了一种定量分析方法:即通过滴定悬浮磁液的铁量来计算悬浮率,并用悬浮率来研究磁液的稳定性。采用该法研究了磁液浓度、pH 值、离心速率和时间与磁液稳定性的关系。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

试剂:硫酸铁铵,硫酸亚铁铵,油酸钠,NaOH, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, SnCl_2 , HgCl_2 , 二苯胺磺酸钠,均为分析纯试剂。

仪器:旋转阳极-X光衍射仪(日本理学电机公司 D/max-rA 型),透射电子显微镜(日本电子公司 JEM-100CX 型),振动样品磁强计(美国产 155-VSM 型),离心机,温控仪(XMT-300B 型),酸度计(pHB-8 型),超声波清洗器。

1.2 实验过程

1.2.1 Fe_3O_4 磁液的制备

取 18.8g 硫酸亚铁铵和 38.6g 硫酸铁铵溶于 200mL 1% 油酸钠溶液后,快速加入剧烈搅拌的浓 NaOH 中,反应溶液用水浴维持 55℃ 10min 后,降低搅拌速度再升温至 85℃,保温 30min,将所得悬浮液用稀盐酸调节 pH 至悬浮液分层,抽滤,蒸馏水洗涤数次,得黑色胶状沉淀,置于真空干燥箱 60℃ 干燥即得磁粉。

取所得的磁粉约 8g 加入 150mL 3% 油酸钠水溶液中,通过研磨和超声分散 30min 后,用玻沙漏斗过滤除去少量的 Fe_3O_4 聚沉物,得到 Fe_3O_4 磁性液体。

1.2.2 Fe_3O_4 磁液稳定性分析

分析方法:取一支 25mL 带刻度磨口比色管,将

收稿日期:2002-11-02。收修改稿日期:2003-02-18。

四川省应用基础研究基金资助项目(No. 川教科[1998]19号)。

* 通讯联系人。E-mail: laiqy@sc.homeway.com.cn

第一作者:韦勇强,男,32岁,硕士研究生;研究方向:无机非金属材料。

所配的 Fe_3O_4 磁液样品加入比色管至 25mL 刻度线, 盖上磨口塞静置一段时间 (时间依测试目的而定), 用尖嘴吸管以抽气法将磁液 (9/10 的磁液量) 抽出。抽液时, 吸管依附管壁, 随液面下降而下降, 小心不要让底刻度线以下的悬浮沉淀磁液受搅动, 当磁液面降至比色管的底刻度线时停止抽液, 将所抽得的磁液移入容量瓶, 摇匀, 用移液管从中各移取 5.00mL 分别加入两个 250mL 锥形瓶, 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定法 ($\text{SnCl}_2\text{-HgCl}_2$ 氧化还原法测总 $[\text{Fe}^{2+}]$) 分别测定, 得平均 $[\text{Fe}^{2+}]$ 。以新制磁液的 $[\text{Fe}^{2+}]$ 为参比初值, 参考文献悬浮率计算公式^[6], 得到 Fe_3O_4 悬浮率 (%), 悬浮率按下式计算:

$$\text{悬浮率} = \frac{[\text{Fe}]_x}{0.9[\text{Fe}]_0} \times 100\%$$

$[\text{Fe}]_0$: 新配磁液 Fe_3O_4 的悬浮 $[\text{Fe}^{2+}]_0$ 浓度,

$[\text{Fe}]_x$: 所抽取 Fe_3O_4 磁液的悬浮 $[\text{Fe}^{2+}]_x$ 浓度。

测试分析: 将 1.2.1 所得的 Fe_3O_4 磁液用载液 (3% 油酸钠水溶液) 稀释后配成磁液待测样, 做室温下不同条件的平行实验:

(1) 取三组不同稀释度的磁液, 测定不同时间磁液的悬浮率;

(2) 取一组相同稀释度的磁液, 经离心机不同转速和不同离心时间离心处理后, 测定磁液悬浮率;

(3) 取一组相同稀释度的磁液, 改变载液 pH 值, 静置 48h 后, 测定磁液悬浮率。

2 结果与讨论

2.1 磁粉的 XRD 分析

图 1 为所制得磁粉的 X-ray 衍射图谱, 与标准图谱 (19-629) 对照, 得到的磁粉为 Fe_3O_4 , 采用 X-ray 衍射线线宽法谢乐公式计算得到 Fe_3O_4 磁粉的粒度尺寸为 9~10nm。

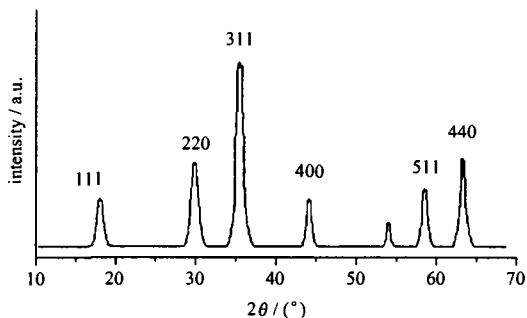


图 1 Fe_3O_4 微粉的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of ultrafine Fe_3O_4 powder

2.2 磁粉的 TEM 结果

图 2 是 Fe_3O_4 磁粉的透射电镜 (TEM) 照片。从电镜照片看出 Fe_3O_4 磁粉为球状分散颗粒, 由 TEM 结果知所得 Fe_3O_4 粒径为 8~9nm 左右。该结果与谢乐公式计算所得结果相近。

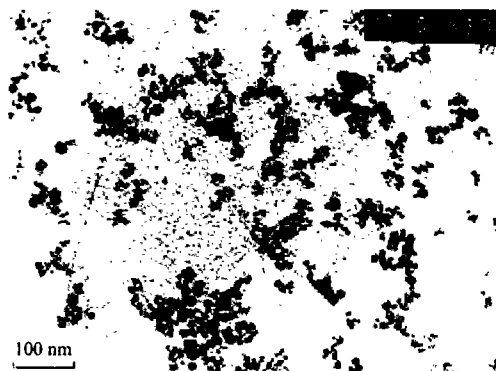


图 2 Fe_3O_4 超细粉的 TEM 照片 ($\times 10$ 万倍)

Fig. 2 TEM photograph of ultrafine Fe_3O_4 powder

2.3 磁粉的磁性能

图 3 为通过振动样品磁强计测得室温下样品磁化强度随外加磁场的变化曲线, 磁粉的磁化强度随磁场强度增大而增大, 在 $H = 6\text{kOe}$ 时, 达到磁饱和, $M = 69.2\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$; 磁场强度为 0 时, 磁化强度也为 0, 无磁滞效应, 表现出超细磁粉典型的超顺磁性。

2.4 Fe_3O_4 磁液稳定性

所测 Fe_3O_4 磁液稳定性指的是磁粉在载液中的分散稳定性。磁液分散体系中的 Fe_3O_4 固体密度为 $5.24\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 远大于一般载液的密度, 在密度差的作用下, Fe_3O_4 磁性粒子会表现沉降不稳定性, 粒径

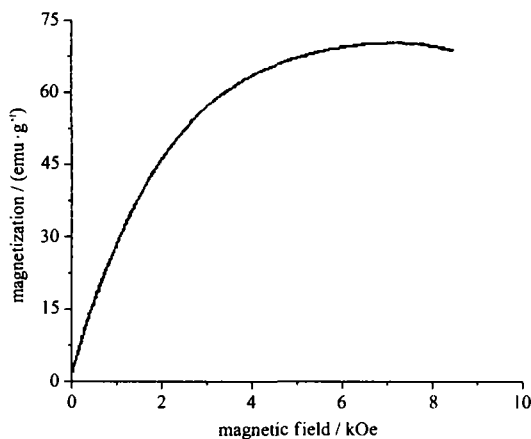


图 3 室温下 Fe_3O_4 磁粉磁化强度随外加磁场的变化

Fig. 3 Magnetization of the ultrafine Fe_3O_4 powder vs magnetic field in the room temperature

越大则密度差越大,引起颗粒沉降率增大,但颗粒愈小,粒子的比表面能增大,Fe₃O₄ 粒子会趋向于凝聚来降低表面能,亦会使磁液的稳定性遭到破坏。一般是通过用表面活性剂的包覆改性^[7]等来提高 Fe₃O₄ 颗粒的分散稳定性。实验选择油酸钠作为表面活性剂,通过测定 Fe₃O₄ 悬浮率考察了磁液浓度、离心处理及 pH 值等对水性磁液稳定性的影响。

2.4.1 磁液浓度对磁液稳定性的影响

在表面活性剂及用量不变的条件下,不同浓度磁液的悬浮率随时间变化的曲线如图 4 所示。由图可看出 a 磁液浓度小,其悬浮率随时间下降较慢;c 磁液浓度大,其悬浮率随时间下降较快。沉降引起 Fe₃O₄ 磁液下部浓度增加,上部浓度降低,形成梯度浓度又会引起反向扩散作用,最终随着沉降进行,Fe₃O₄ 颗粒沉降速率逐渐降低,扩散力和沉降力趋向平衡,表现为图中曲线 a、b、c 的 Fe₃O₄ 颗粒悬浮率变化趋缓。

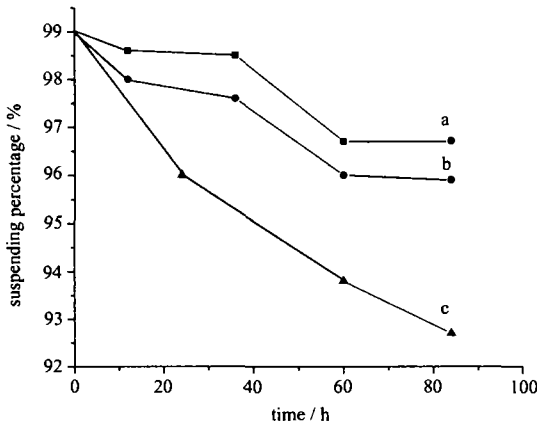


图 4 室温下磁液悬浮率随时间变化曲线
Fig. 4 Changing curves of the suspending percentage of Fe₃O₄ magnetic fluid vs time in the room temperature
(a): [Fe²⁺]₀ = 0.125mol · dm⁻³
(b): [Fe²⁺]₀ = 0.25mol · dm⁻³
(c): [Fe²⁺]₀ = 0.45mol · dm⁻³

2.4.2 离心处理对磁液稳定性的影响

离心速率及离心时间对 Fe₃O₄ 磁液悬浮率的影响如表 1 所列,表中 1#~4#可看出在离心时间一定(15min)的条件下,随转速提高,悬浮率下降,低速时 Fe₃O₄ 磁液表现出良好的稳定性;对比表中 5#~8#,可看出在较高离心转速(3500r · min⁻¹)的条件下,随着时间的增加,悬浮率下降,Fe₃O₄ 磁液表现出不稳定性。

表 1 室温下离心处理对 Fe₃O₄ 磁液悬浮率的影响

Table 1 Suspending Percentage of Fe₃O₄ Magnetic Fluid vs Centrifugal Rate and Time in the Room Temperature
([Fe²⁺]₀ = 0.229mol · dm⁻³)

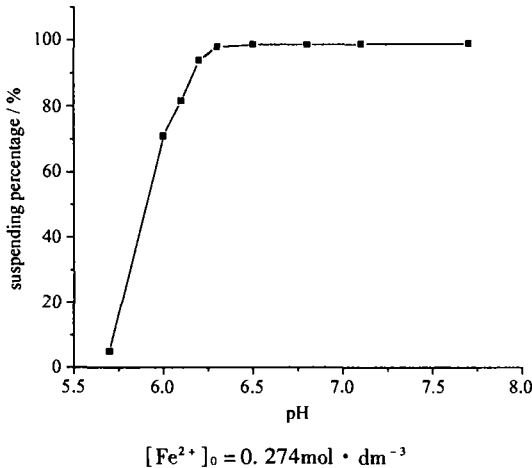
sample No.	centrifugal time/min	centrifugal rate / (r · min ⁻¹)	[Fe] ₀ / (mol · dm ⁻³)	suspending percentage
0#	0	0	0.229	—
1#	15	500	0.222	97.0%
2#	15	1500	0.221	96.6%
3#	15	2500	0.211	92.2%
4#	15	3500	0.205	89.5%
5#	5	3500	0.219	95.7%
6#	10	3500	0.216	94.4%
7#	20	3500	0.199	86.9%
8#	30	3500	0.191	83.4%

磁液悬浮稳定性与磁液分散质的粒度大小有一定的关系,同磁液浓度对磁液稳定性实验结果一样。通过在不同的离心转速和离心时间下处理后测得的分散质悬浮率,可用于评价磁液的稳定性。

2.4.3 pH 值对磁液稳定性的影响

在表面活性剂及用量不变条件下,pH 值对 Fe₃O₄ 磁液悬浮率的影响如图 5 所示。由曲线看出,Fe₃O₄ 磁液在 pH < 6.2 时悬浮率下降很快。pH = 6.4 左右出现一临界稳定区域,pH > 6.4 时,所配磁液乌黑发亮且稳定性很好,随着酸度增大,颜色变黯。实际上 pH < 5.7 后,磁液很快絮凝、聚沉,得不到稳定的 Fe₃O₄ 磁液。

文献^[8]认为一般氧化物超细粉在水中的分散依赖于其粒子的表面电荷层的形成。实验磁液是通过



[Fe²⁺]₀ = 0.274mol · dm⁻³
图 5 室温下 pH 值对磁液悬浮率的影响

Fig. 5 Suspending percentage of Fe₃O₄ magnetic fluid vs pH value in the room temperature

油酸钠溶液 ($\text{pH} > 8.2$) 对 Fe_3O_4 超细粉二次包覆所得的水性磁液, Fe_3O_4 超细粉在该碱性条件下, 能够吸附 OH^- 呈分散态, 当载液 $\text{pH} < 8.2$, 吸附的 OH^- 会与 H^+ 反应, 一方面影响 Fe_3O_4 超细粉的分散性, 另一方面影响油酸钠的性能。油酸钠既是一种阴离子表面活性剂, 也是一种强碱弱酸盐, 在水中存在同另一种阴离子表面活性剂油酸的水解平衡, 水解出的油酸根离子在 Fe_3O_4 颗粒表面首先形成单分子吸附层, 亲水基向里, 亲油基向外, 这时的颗粒显亲油性, 二次包覆可以得到油酸根的双分子包覆层, 亲水基向外, 颗粒亲水性增大。当亲水性达到一定程度后, Fe_3O_4 超细粉能够稳定悬浮于水中, 这时的磁液中存在单分子层吸附、多分子层吸附及油酸钠自身的凝聚体, 共同维持磁液的平衡稳定。当 pH 变小, 酸度增加时, 油酸根离子趋向同 H^+ 反应, 转为油酸, 最终形成憎水的油酸包覆层, 很快与水分层、团聚。文献中 George^[3] 通过测定磁液密度差来反映磁液的包覆性, 亦得到了类似 pH 值影响活性剂性能的结果。

3 结 论

- (1) 通过改进的化学共沉淀法制备的 Fe_3O_4 超细粉, 粒径 $< 10\text{nm}$, 适用于制备稳定的磁液。
- (2) 用悬浮率测定法评价磁液分散稳定性的方法, 简易可行, 适用于研究磁液类的分散体系。
- (3) 磁液浓度、离心处理及 pH 值等对磁液稳定

性有影响。

- (4) 通过油酸钠包覆所得水性磁液有一定的 pH 值稳定范围, 实验结果为 $\text{pH} > 6.4$ 。

参 考 文 献

- [1] JIANG Bing-Zhi (蒋秉植), YANG Jian-Mei (杨健美) *Huaxue Jinzhan (Progress in Chemistry)*, **1997**, **9**(1), 72.
- [2] Bacri J., Salin D., Cabuil V. et al *J. Colloid Interface Sci.*, **1989**, **132**, 43.
- [3] George D. M., Gend Yunpeng, Huang J. *J. Colloid Interface Sci.*, **1996**, **184**, 519.
- [4] YAN Xin (阎 鑫), HU Xiao-Ling (胡小玲), YUE Hong (岳 红) et al *CaiLiao Daobao (Materials Review)*, **2002**, **16**(8), 42.
- [5] GUO Xue-Feng (郭学锋), DING Wei-Ping (丁维平), YAN Qi-Jie (颜其洁) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2000**, **16**(3), 527.
- [6] Lai Qiong-Yu, Lu Ji-Zheng, Ji Xiao-Yang *Materials Chemistry and Physics*, **2000**, **66**, 6.
- [7] HUANG Yuan-Hong (黄远红), HU Wen-Jun (胡文军), YUAN Zhong-Guo (袁仲国) et al *CaiLiao Daobao (Materials Review)*, **2002**, **16**(7), 55.
- [8] Anderson M. A., Rubin A. J., Translated by LIU Lian-Sheng (刘莲生), ZHANG Zheng-Bin (张正斌), LIU Guo-Sheng (刘国盛) *Adsorption of Inorganics at Solid Interfaces (水溶液吸附化学)*, Beijing: Science Press, **1989**, p48.

Suspending Percentage and Stability Analysis of Fe_3O_4 Magnetic Fluid

WEI Yong-Qiang¹ LAI Qiong-Yu^{*1} YU Ding¹ JI Xiao-Yang²

(¹ Faculty of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

(² Analytical and Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064)

The paper first reported the preparation of ultrafine Fe_3O_4 powder about $8 \sim 10\text{nm}$ by improved chemical precipitation method, then turned it into magnetic fluid. The phase analysis, morphology, ultrafine powder size and magnetic property were measured by XRD, TEM and vibrating sample magnetometer (VSM), respectively. In addition, a new method, by analyzed the suspending percentage of Fe_3O_4 powder, was introduced to study the effects of concentration, pH value, centrifugal rate and time on the stability of the magnetic fluid.

Keywords: Fe_3O_4 ultrafine powder magnetic fluids suspending percentage stability analysis