

离子型磁性液体稳定性的提高及体积分数测定

白浪

(攀枝花学院材料工程学院,四川 攀枝花 617000)

摘要:研究了离子型磁性液体的制备过程,通过重力沉降和离心处理来提高磁性液体的稳定性。样品处理前后的 TEM 图像和粒径分析表明,离心处理可以有效去除离子型磁性液体中大微粒和团聚体,改善粒径分布的多分散性,使其长期稳定存在。通过密度的测量分析表明,Fe(NO₃)₃ 处理后的 CoFe₂O₄ 纳米微粒表面包裹有极薄的抗酸蚀层,微粒的形貌、粒径无明显变化,利用蒸干法可以准确确定水基离子型磁性液体的体积分数。

关键词:离心;稳定性;密度;蒸干法

中图分类号:0414

文献标志码:A

磁性液体是由纳米级磁性微粒稳定的悬浮于液体(基液)中形成的胶体体系^[1]。它是一种液态磁性功能材料,既具有固体的磁性,又有液体的流动性,在密封、电力、电子和医疗等众多领域中有着广泛应用^[1-2]。

磁性液体中纳米微粒粒径小,比表面自由能高,可通过两种方式防止自发团聚,(1)微粒吸附表面活性剂,利用表面活性剂的空间位形排斥作用达到抗团聚(表面活性剂型);(2)微粒表面带上同种电荷,利用同种电荷之间的静电排斥力以达到抗团聚(离子型)。在磁性微粒制备过程中,存在预团聚体和部分大颗粒^[3-4],其布朗运动不能抵消重力沉降作用,因而制成的磁性液体放置一段时间后产生沉淀,导致磁性液体的稳定性不够。静置一段时间除去沉淀后,所得样品体积分数 φ_v (磁性液体中磁性微粒的体积与磁性液体的体积之比)也无法确定。本文提出了改进离子型磁性液体的制备过程,找到提高磁性液体稳定性和准确确定体积分数的方法。

1 实验部分

将 FeCl₃, Co(NO₃)₂, NaOH 按比例混合加热至沸腾并持续搅拌,沸腾 5 分钟后取下,得到沉淀物即 CoFe₂O₄ 磁性纳米颗粒,反应方程为:



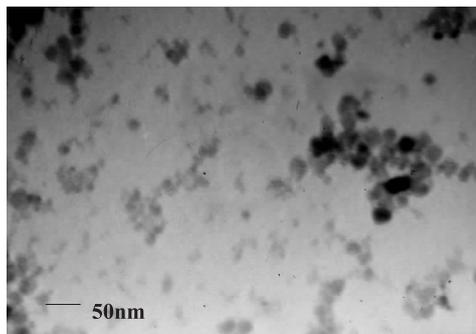
X 射线衍射分析表明,生成的纳米微粒成份为 CoFe₂O₄^[5]。将 CoFe₂O₄ 纳米颗粒倒入沸腾的 Fe(NO₃)₃ 溶液中,进行表面处理形成抗酸蚀层。冷却后,将沉淀物用丙酮脱水,自然干燥后研磨成细粉。将一定质量的粉末与一定体积、一定浓度的稀硝酸溶液混合振荡,H⁺ 吸附于微粒表面形成带电层^[6],即制成初始体积分数为 2% 的离子型磁性液体。

样品静置两天,去除底部沉淀物后作为样品 1,取部分样品 1 放高速离心机内,在 10000 rad/min 的速度下进行离心处理 5 分钟后,去除沉淀物后得到样品 2。

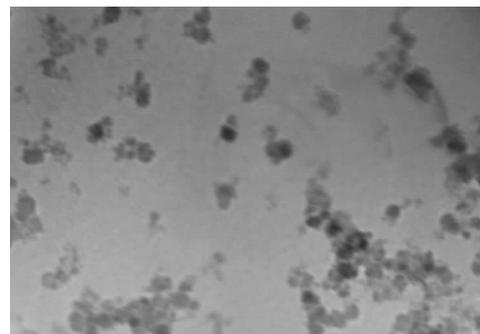
取一定体积样品 2 于烧杯中,加热直至水分完全蒸发后置于干燥缸中冷却 2 小时。称量干燥粉末质量,重

新确定样品 2 体积分数。将样品 2 加水稀释制成体积分数为 0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%、1.2% 的磁性液体。

用电子显微镜对离心处理前后的样品拍取多张不同视场的照片进行形貌测量;用密度瓶测出室温(18 ℃)下基液及体积分数 0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%、1.2% 水基 CoFe_2O_4 离子型磁性液体密度。



(a) 离心处理前



(b) 离心处理后

图 1 磁性液体 TEM 照片

$$f(x) = \frac{d\psi}{dx} = \frac{100}{\sqrt{2\pi}\ln\sigma_g x} \exp\left[-\frac{(\ln x - \ln x_g)^2}{2\ln\sigma_g^2}\right]$$

式中, x 为纳米微粒的直径, $x_g = \sqrt[N]{x_1 x_2 \cdots x_N}$ 为粒径的几何平均值, σ_g 为粒径分布的几何标准偏差。

测出 TEM 照片上微粒直径,按照等比数列划定区

2 分析讨论

2.1 TEM 分析

用透射电子显微镜(TEM)分别对离心处理前后的样品拍取多张不同视场的照片如图 1 所示,可以看出,纳米微粒大小不一,粒径基本在 5 ~ 40 nm 之间,可近似看作球形。研究表明,磁性液体粒径分布满足对数正态分布^[7-8]:

间, $dx = x_2 - x_1 = \sqrt{2}x_1 - x_1$, 统计各区间粒子数(表 1)。经计算,可得出样品 1 和样品 2 的粒径分布分别为:

$$f(x) = \frac{1.14}{x} \exp[-4.06(\ln x - 2.53)^2]$$

$$f(x) = \frac{1.28}{x} \exp[-5.17(\ln x - 2.48)^2]$$

表 1 离心前后离子型磁性液体粒径分布数据表

x_1 (nm)	x_2 (nm)	$\frac{x_1 + x_2}{2}$ (nm)	$\frac{\ln x_1 + \ln x_2}{2}$	粒子数		百分比(%)		x_g (nm)	
				样品 1	样品 2	样品 1	样品 2	样品 1	样品 2
4.60	6.50	5.55	0.74	33	13	2.50	0.96		
6.50	9.19	7.85	0.89	222	254	16.79	18.663		
9.19	13.00	11.10	1.04	438	615	33.13	45.187		
13.00	18.39	15.70	1.19	445	358	33.66	26.304	12.58	11.88
18.39	26.00	22.20	1.34	177	116	13.39	8.52		
26.00	36.77	31.39	1.49	7	5	0.53	0.37		

计算平均粒径: $\bar{x} = \int_0^\infty x f(x) dx$, 分别为: 13.38 nm 和 12.47 nm; 体积平均粒径: $\bar{x}_v = \sqrt[3]{\int_0^\infty x^3 f(x) dx}$, 分别为 15.13 nm 和 13.74 nm。计算结果表明,经离心处理的样品中微粒的平均粒径、几何平均粒径以及体积平均粒径均小于未经离心处理的样品。

图 2 为样品 1 和样品 2 实验测得数据点与计算得出粒径分布曲线图。可以看出,离心前后样品实验数据点

与粒径分布曲线基本吻合。离心处理后,样品中粒径大于 14.54 nm 的部分微粒数目占总粒子数比例减小,粒径小于 14.54 nm 部分的微粒所占比例增加。但在 5 nm 附近离心后样品粒子数比例小于未离心样品,这可能是实验中该部分粒子数很少,统计误差所致。

从图 2 整体图形上看,离心处理后的磁性液体的粒径分布更为集中,范围更窄。结果表明:经离心处理后磁性液体中部分大微粒和大团聚体被分离出

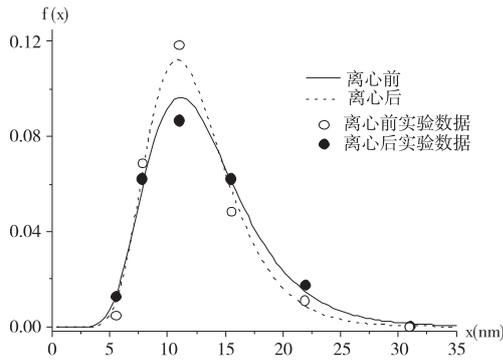


图2 离心处理前后磁性液体微粒粒径分布曲线

来,平均粒径减小,达到了优化离子型磁性液体稳定性的目的。

2.2 密度测量与体积分数测定

体积分数是影响磁性液体物理性能和实际应用的重要参数,准确确定体积分数对于磁性液体研究有着十分重要意义。经重力沉降和离心处理后的磁性液体稳定性提高,但其体积分数发生变化,需要重新确定,本文提出了蒸干法确定体积分数。取V体积样品于烧杯中,加热水分完全蒸发后置于干燥缸中冷却2小时。称量干燥粉末质量为m,则样品2体积分数为:

$$\varphi_v = \frac{m}{V\rho_c}$$

式中, ρ_c 为 CoFe_2O_4 密度 5.291 g/cm^3 。

研究表明,磁性纳米微粒在 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中进行表面抗酸蚀处理时,微粒表面会出现 Fe、N、O 组成的物质^[9],该物质包裹在微粒表面,形成非磁性的抗酸蚀层,但对该层的厚度研究还未见报道。非磁性层会导致蒸干法所确定的体积分数产生误差,为确定其影响,可通过磁性液体的密度进行讨论。

表2为不同体积分数的水基 CoFe_2O_4 离子型磁性液体密度实验数据,作出密度与体积分数关系如图3所示。可以看出,密度与体积分数呈正比关系,用最小二乘法拟合出二者关系式为:

表2 水基 CoFe_2O_4 离子型磁性液体密度(18 °C)

$(\varphi_v(\%))$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2
(g/cm^3)	0.9989	1.0074	1.0163	1.0247	1.0332	1.0414	1.0503

$$\rho = 0.9989 + 4.286\varphi_v = 0.9989 + 4.286 \frac{m}{V\rho_c} \quad (1)$$

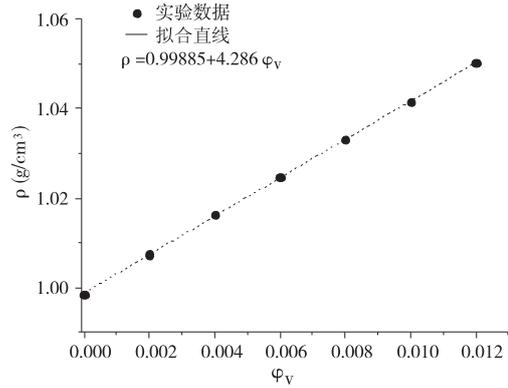


图3 CoFe_2O_4 离子型磁性液体密度与体积分数关系

磁性液体蒸干后剩余物质为 CoFe_2O_4 以及其表面包裹层 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$,离心处理后的微粒粒径分布较窄,可近似用体积平均粒径 \bar{x}_v 表示。设单个微粒 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 层体积为 V_s ,密度为 $\rho_s = 1.68 \text{ g/cm}^3$ 内核 CoFe_2O_4 体积为 V_c 单个颗粒的平均密度为:

$$\rho_0 = \frac{\rho_c V_c + \rho_s V_s}{V_c + V_s} \quad (2)$$

则磁性液体密度与体积分数的关系为:

$$\rho = (1 - \frac{m}{V\rho_0})\rho_l + \frac{m}{V} = \rho_l + (1 - \frac{\rho_l}{\rho_0}) \frac{m}{V} \quad (3)$$

式中, ρ_l 为基液密度,由式(1)和式(3)可得:

$$\rho_0 = 5.259 \text{ g/cm}^3 \frac{V_c}{V_c + V_s} = \frac{\rho_0 - \rho_s}{\rho_c - \rho_s} = 0.991$$

设表面包裹层平均厚度为 δ , 内核 CoFe_2O_4 直径为 $\bar{x}_v - 2\delta$, $V_c + V_s = \frac{1}{6}\pi\bar{x}_v^3$, $V_c = \frac{1}{6}\pi(\bar{x} - 2\delta)^3$, 计算可得 $\delta = 2.07 \times 10^{-11} \text{ m}$ 。

根据计算结果可以看出, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 包裹层体积仅占微粒总体积的0.9%,其厚度极薄,表明表面层的存在对微粒的形貌、粒径影响极小,因此,在蒸干法中用 CoFe_2O_4 的密度作为微粒密度确定磁性液体的体积分数是准确的。

3 结论

通过上述实验和分析可得出如下结论:

(1) 重力沉降和离心处理可以去除磁性液体中粒径较大微粒和团聚体,使粒径分布更集中,分布曲线变窄,平均粒径减小,提高了磁性液体稳定性。

(2) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理后的 CoFe_2O_4 纳米微粒表面包

裹有极薄的抗酸蚀层处理后微粒的形貌、粒径无明显变化。

(3)用蒸干法可以准确确定水基离子型磁性液体的体积分数。

参 考 文 献:

- [1] 李建,赵保刚.磁性液体—基础及应用[M].重庆:西南师范大学出版社,2002.
- [2] 李德才.磁性液体理论及应用[M].北京:科学出版社,2003.
- [3] 白浪,于娟. CoFe_2O_4 磁性液体冰冻前后的磁性[J].科技导报,2010,17:54-57.
- [4] Taketomi S, Drew R V. Peculiar magnetic aftereffect of highly diluted frozen magnetic fluids[J]. J. Magn. Mater., 2006, 307: 77-84.
- [5] 白浪,于娟.水基 CoFe_2O_4 离子型磁性液体体系粒径研究[J].磁性材料及器件,2012(6):29-33.
- [6] Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media[J]. IEEE Transactions On Magnetics, 1981, 17: 1247-1248.
- [7] Moumen N, Veillet P, Pileni M P. Controlled preparation of nanosize cobalt ferrite magnetic particles[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1995, 149: 67-71.
- [8] Popplewell J, Sahnini L. The dependence of the physical and magnetic properties of magnetic fluids on particle size[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1995, 149: 72-78.
- [9] 王安蓉,李建,王跃.经 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理的 Fe_3O_4 纳米微粒分析[J].分析测试学报,2006(6):35-38.

Improvement of Stability and Measurement of Volume Fraction of Ionic Ferrofluids

BAI Lang

(Department of Material Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

Abstract: The preparing process of ionic ferrofluids is researched, and the stability of ferrofluids is improved by sedimentation and centrifugation. It can be concluded from TEM photograph and size analysis that the aggregation and big particles can be removed by centrifugation, and the polydispersity of particles size distribution can be improved, therefore the ionic ferrofluids can exist stably for long time. The density of ferrofluids is measured and analyzed, the results show that after $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ treated, CoFe_2O_4 has been coated with a very thin antiacid layer, the shape and diameter distribution of particles are not change obviously. The volume fraction of ionic ferrofluids based on water can be determined accurately by evaporation.

Key words: centrifugation; stability; density; evaporation