

文章编号:1673-9981(2008)01-0018-04

## 油酸改性的二甲苯基 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁流体的制备及表征\*

任志强<sup>1</sup>, 巩驰昊<sup>1</sup>, 吴有金<sup>1</sup>, 洪若瑜<sup>1,2</sup>

(1. 苏州大学化学化工学院, 江苏省有机合成重点实验室, 江苏 苏州 215123;

2. 中科院过程工程研究所多相反应国家重点实验室, 北京 100080)

**摘要:** 以  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{FeSO}_4$  为铁源, 采用化学共沉淀法合成磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米磁胶粒, 然后以二甲苯为溶剂, 用油酸对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微粒进行表面改性, 制备二甲苯基  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁流体。该磁流体具有良好的稳定性及超顺磁性。磁流体中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性颗粒的平均粒径为 10~20 nm, 晶型为反尖晶石型。

**关键词:** 共沉淀法; 二甲苯基; 磁流体

**中图分类号:** TQ138.1

**文献标识码:** A

近十几年来, 纳米材料和磁性材料的研究引起了人们的极大关注<sup>[1-3]</sup>。磁性液体又称磁流体, 是一种用途广泛的化工新材料, 其在旋转密封、油田开采、生物医药、催化剂载体、橡塑助剂、选矿分离、环保、新能源及节能技术等高新技术中得到应用<sup>[1-2]</sup>。根据载液的不同, 磁流体大致可分水基磁流体<sup>[4-6]</sup>和油基磁流体<sup>[7-8]</sup>。水基磁流体避免了有机溶剂对环境的污染, 但水的极性比较大, 对有机物的溶解性差, 在一定程度上制约了水基磁流体的应用, 而油基载液可以避免上述问题。

目前, 以硅油、煤油、醚、醇及二酯等为基液的磁流体制备已见诸多报道<sup>[4-10]</sup>, 但对以二甲苯为基液的磁性液体研究较少。因此, 对其进行研究有重大的意义。本文首先采用化学共沉淀法<sup>[11-12]</sup>合成磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米磁胶粒子, 然后以油酸为改性剂, 制备了以二甲苯为载液、表面包覆油酸的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁流体, 并对其磁性和稳定性等进行了研究。

### 1 二甲苯基磁流体的制备

#### 1.1 原料和仪器

原料为  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (AR),

十二烷基硫酸钠(CP),  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AR), 油酸(CP), 二甲苯(AR)及无水乙醇(AR)。

仪器有 QM-1SP4 型行星式球磨机、TGL-16 型高速离心机、美国 Avatar360 型傅立叶变换红外光谱仪(KBr 压片)、D/Max-IIIC 型 X 射线粉末衍射仪、TEM-2010 型高分辨率透射电镜、英国 MALVERN HPPS5001 激光粒度分析仪、2810 型紫外-可见分光光度计、日本理研 BHV-55 振动样品强磁计及 WDT-20 型万能试验机。

#### 1.2 磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 凝胶的合成

首先将浓度均为 0.5 mol/L 的 140 mL  $\text{FeCl}_3$  溶液和 80 mL  $\text{FeSO}_4$  溶液混合均匀, 并用超声波震荡 0.5 h, 然后通 Ar 气 5 min, 在剧烈搅拌下迅速加入 20 mL 质量分数为 26.5% 的氨水和 0.65 g 十二烷基硫酸钠表面活性剂, 并将溶液的 pH 调至 9, 在 30℃ 及 Ar 气保护的条件下反应 0.5 h, 静置 1 天后抽滤, 用蒸馏水洗至中性, 再用无水乙醇洗涤 3 次, 最终制得磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  凝胶。

#### 1.3 二甲苯基 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁流体的合成

将 2 g 磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  凝胶、50 mL 二甲苯、4 mL 油酸加入三颈瓶中, 在 60℃ 及 Ar 气保护条件下搅拌, 待反应 1 h 后, 用转速为 1000 r/min 的离心机

收稿日期: 2007-11-07

\* 基金项目: 国家自然科学基金(20476065); 中国科学院过程工程研究所多相反应国家重点实验室基金(2003-2); 中国科学院煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室基金(2006-902); 合成化学江苏省重点实验室基金(ZY109601); 南京医科大学研发基金(NY0586)

作者简介: 任志强(1983-), 男, 山东淄博人, 硕士研究生。

分离除去大颗粒,再将上层黑色液体倒出,即得到低浓度的二甲苯基  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁流体.

将 2 g 磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  凝胶、50 mL 二甲苯和 4 mL 油酸加入球磨罐中,以玛瑙为研磨介质,在输入功率为 600 W、转速为 40 r/min 的条件下,球磨 1.5 h,然后用转速为 1000 r/min 的离心机分离除去大颗粒,即得到较高浓度的二甲苯基  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁流体.

2 二甲苯基  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁流体的表征

2.1 磁流体的 TEM 分析

图 1 为改性前后磁流体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 TEM 图.从图 1(a)可以看出,改性前  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的团聚相当严重.这是由于纳米颗粒粒径很小,表面能很大,因此很容易团聚.

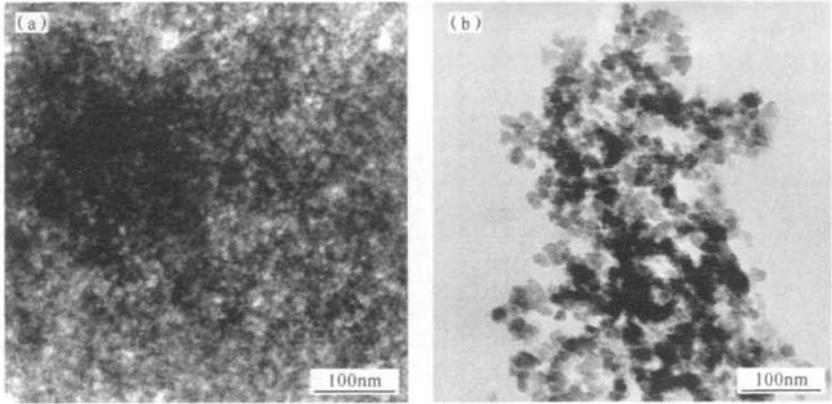


图 1  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁流体的 TEM 照片  
(a)改性前;(b)改性后

Fig. 1 TEM image of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles in magnetic fluid  
(a) before modification; (b) after modification

从图 1(b)可以看出,经油酸改性后,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的分散性明显得到改善.这是由于油酸与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面具有很强的亲和力,键合后的油酸可以包覆在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的表面,从而降低纳米颗粒表面能,防止纳米颗粒的团聚.从图 1(b)还可看出,改性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒外观呈近球形,平均粒径为 10~20 nm.

2.2 磁流体的 XRD 分析

图 2 为改性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁流体的 X 射线衍射图.从图 2 可以看出,改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的晶型为面心结构的反尖晶石型.与标准谱图相比,改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的特征峰的峰形有一定程度的宽化.这是因为改性后  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的分散性变好<sup>[13]</sup>.由图 2 还可以看出,改性后  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的结晶状况很好,这说明改性不会改变纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的结晶状态.由谢乐公式可计算出  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶粒的平均粒径  $D$ :

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \tag{1}$$

式(1)中  $K$  为谢乐常数,  $\lambda$  为 X 射线波长,  $\theta$  为布拉格衍射角,  $\beta$  为特征峰的半高峰宽.通过式(1)可计算出  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的平均粒径约为 10nm,这与 2.1 的结论一致.

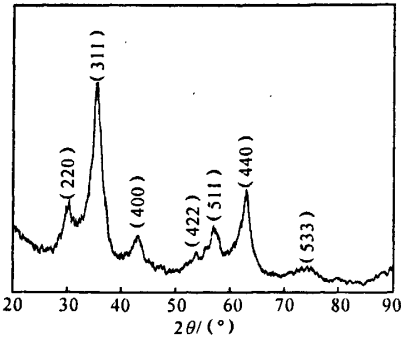


图 2  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁流体的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles in magnetic fluid

## 2.3 磁流体的激光粒度分析

图3为磁流体中 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的粒度分布图。从图3可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子的平均粒径约为32.29 nm,这与2.1和2.2的测试及计算结果有一定的差别。这是因为磁流体中的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子在载液中有一定的团聚。通过激光粒度分析仪测得的粒径实际上包含了这些团聚体的粒径。通过透镜观测发现,这些团聚体均为单独的小颗粒聚集体。这也从另一角度说明,制得的二甲苯基 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁流体的磁性颗粒分散性较好,团聚不严重。

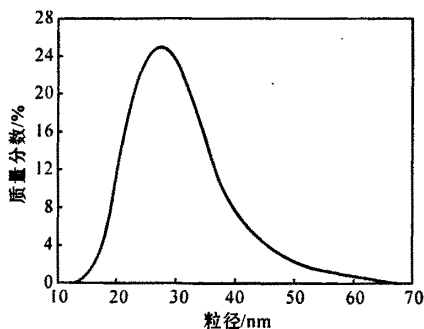


图3 磁流体中 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的粒度分布图

Fig.3 Size distribution of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles in magnetic fluid

## 2.4 磁流体的稳定性分析

稳定性是评价磁流体的一个重要指标。在重力场或磁场中,稳定性差的磁流体的超细磁粒子会发生凝聚而沉降,使磁流体中纳米微粒的浓度降低,导致磁流体的吸光度下降。所以,可采用紫外-可见光吸收法来衡量磁流体的稳定性。图4为在重力场下二甲苯

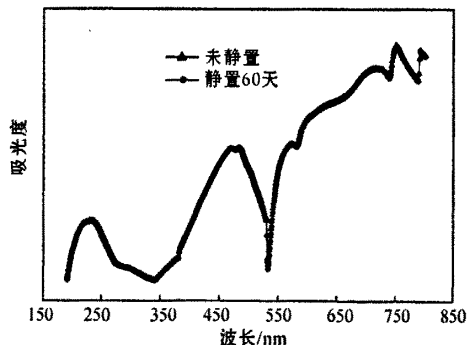


图4 二甲苯基 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁流体的紫外-可见光吸收曲线

Fig.4 UV-vis spectrum of xylene-based magnetic fluid

基 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁流体静置60天和未静置的紫外-可见光吸收曲线。由于二甲苯为无色透明液体,对磁流体吸光度的影响不大,因此,吸收曲线的变化主要取决于磁流体中纳米颗粒的浓度。

从图4可以看出,静置60天的磁流体吸光度与未静置的相比没有变化,两条曲线完全重合。说明在重力场下二甲苯基 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁流体是稳定的。

## 2.5 磁流体的磁性能

磁流体重要的、具有特色的物理性能就是它的磁性能。图5为经油酸改性前后 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁流体的VSM分析曲线。

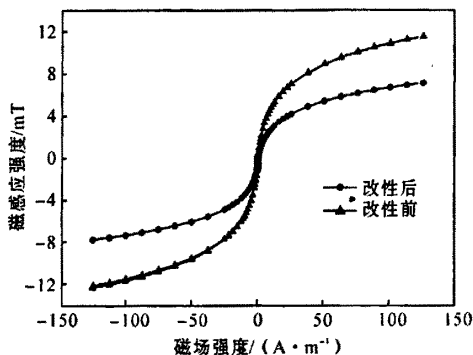


图5 经油酸改性前后 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁流体的VSM图

Fig.5 Magnetic hysteresis curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles in magnetic fluid

从图5可以看出,随着外加磁场强度的增大,磁流体的磁感应强度也随之增大,直至达到饱和,且二者之间成非线性关系;退磁时,磁性液体的磁滞回线与磁化过程的几乎完全重合;当外磁场强度为零时,磁感应强度亦为零,没有剩磁和矫顽力,显示出超顺磁性<sup>[3]</sup>。用油酸改性的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁流体的磁性略有降低。这是因为油酸本身没有磁性,油酸与纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的键合会阻碍磁性液体中磁畴的定向排列,从而降低了磁流体的磁感应强度。

## 3 结论

以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为铁源,十二烷基硫酸钠为表面活性剂, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为沉淀剂,采用化学共沉淀法合成了磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米磁胶粒,然后以二甲苯为溶剂,以油酸为改性剂,成功制备了表面包覆油酸的二甲苯基磁流体。该磁流体具有良好的稳

定性及超顺磁性。磁流体中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的平均粒径为 10~20 nm,晶型为面心结构的反尖晶石型。

#### 参考文献:

- [1] ODENBACH S. Ferrofluids: magnetically controllable liquids[J]. *Proc Appl Math Mech*, 2002(1): 28-32.
- [2] 肖晓玲. 纳米多层膜的研究进展[J]. *材料研究与应用*, 2007, 1(1): 1-10.
- [3] 邹代峰, 袁国政, 贾伟尧.  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  纳米复合体系的电性、磁性及磁电阻效应[J]. *材料研究与应用*, 2007, 1(2): 103-107.
- [4] HONG R Y, PAN T T, LI H Z. Microwave synthesis of magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles used as a precursor of nanocomposites and ferrofluids[J]. *J Magn Magn Mater*, 2006, 303: 60-68.
- [5] HONG R Y, ZHANG S Z, HAN Y P, et al. Preparation, characterization and application of bilayer surfactant-stabilized ferrofluids[J]. *Powder Technol*, 2006, 170: 1-11.
- [6] HONG R Y, PAN T T, HAN Y P, et al. Magnetic field synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles used as a precursor of ferrofluids[J]. *J Magn Magn Mater*, 2007, 310: 37-47.
- [7] SEGAL V, NATTRASS D, RAJ K, et al. Accelerated thermal aging of petroleum-based ferrofluids[J]. *J Magn Magn Mater*, 1999, 201: 70-72.
- [8] HANSON M. The frequency dependence of the complex susceptibility of magnetic liquids[J]. *J Magn Magn Mater*, 1991, 96: 105-113.
- [9] SHEN L, STACHOWIAK A, FATEEN S K, et al. Structure of alkanolic acid stabilized magnetic fluids a small-angle neutron and light scattering analysis[J]. *Langmuir*, 2001, 17: 288-299.
- [10] FUJITA T, MIYAZAKI T, NISHIYAMA H, et al. Preparation and properties of low boiling point of alcohol and acetone-based magnetic fluid[J]. *J Magn Magn Mater*, 1999, 201: 14-17.
- [11] 倪海勇, 吕明钰, 周绍辉, 等. 超细四氧化三钴的制备[J]. *广东有色金属学报*, 2005, 15(4): 13-15.
- [12] 吴振玉, 方正, 张俊. 纳米氧化锌的制备及表征[J]. *广东有色金属学报*, 2003, 13(2): 105-109.
- [13] 尹艳红, 刘维平. 纳米微粒的特性、制备及评估综述[J]. *广东有色金属学报*, 2006, 16(2): 113-115.
- [14] 袁苏宜. 纳米材料研究的进展[J]. *广东有色金属学报*, 1998, 8(2): 125-130.
- [15] HONG R Y, FU H P, ZHANG Y J, et al. Surface-modified silica nanoparticles for reinforcement of PM-MA[J]. *J Appl Polym Sci*, 2007, 105: 2176-2184.
- [16] KOTANI M, INOUE T, KOHYAMA A, et al. Effect of SiC particle dispersion on microstructure and mechanical properties of polymer-derived SiC/SiC composite[J]. *Mater Sci & Eng A*, 2003, 357: 376-385.
- [17] CAMPOS J S, RIBEIRO A A, CARDOSO C X. Preparation and characterization of PVDF/ $\text{CaCO}_3$  composites[J]. *Mater Sci & Eng B*, 2007, 136: 123-128.

## Preparation and characterization of xylene-based $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ferrofluid modified by oleic acid

REN Zhi-qiang<sup>1</sup>, GONG Chi-hao<sup>1</sup>, WU You-jin<sup>1</sup>, HONG Ruo-yu<sup>1,2</sup>

(1. Chem. Eng. Dept. & Key Lab. of Organic Synthesis of Jiangsu Prov., Soochow Univ., SIP, Suzhou 215123, China; 2. State Key Lab. of Multiphase Reaction, Inst. of Proc. Eng., Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** Using  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{FeSO}_4$  as iron sources,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles were synthesized by chemical co-precipitation. Afterwards, using xylene as solvent,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles were modified by oleic acid, and stable xylene-based magnetic fluid was obtained. It was found that the diameter of the magnetic nanoparticles were 10~20 nm, morphology were inverse spinel. The magnetic fluid exhibits apparent superparamagnetism and can stable for long time.

**Key words:** co-precipitation method; xylene-based; ferrofluid