



磁性液体复合材料制备技术的研究现状与发展趋势

王文梅¹, 孙传尧²

(1. 北京科技大学土木与资源环境工程学院, 北京 100084; 2. 北京矿冶研究总院, 北京 100044)

摘要 介绍了铁氧化物磁性液体、金属磁性液体、氮化铁磁性液体、掺杂磁性液体以及不同基液磁性液体复合材料制备技术的研究进展, 并讨论了磁性液体制备技术存在的问题和发展趋势。

关键词 磁性颗粒; 磁性液体; 复合材料

中图分类号: TB333 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2007)01-0031-05

磁性液体复合材料又称磁流体(Magnetic Fluids), 是由磁性颗粒如 Fe_3O_4 、 $\gamma-Fe_2O_3$ 、Fe、Co、Ni、FeCoNi 合金、 $\alpha-Fe_3N$ 及 $\gamma-Fe_4N$ 等, 在表面活性剂作用下高度分散悬浮在基液(如水、矿物油、酯类、有机硅油、氟醚油及水银等)中, 形成稳定的液态分散体系。它将固体的强磁性和液体的流变性巧妙结合, 可呈现出许多特殊的磁、光、电现象。

磁性液体复合材料呈超顺磁状态, 其磁滞回线呈对称“S”型。它具有一般液体没有的磁特性, 同时还具有利用磁场来控制流变性/热物理性和光学性能的能力。上世纪 60 年代, 美国首次把磁性液体用作宇宙服的密封材料。目前, 许多国家都在开展这方面的研究工作, 并开拓出许多新的应用领域, 如机械、电子、能源、化工、冶金、船舶、航天、遥测、仪表、印刷、环保、卫生、医疗等诸多方面。

1 磁性液体复合材料制备技术的发展

早在 1779 年, 克莱蒂(knight)首次尝试制备一种有磁性的液体, 他设法将铁屑分散在水中, 使之成为稳定的悬浊液, 但没有获得成功。1898 年, Z. Bredig 通过电化学反应制备了磁性液体。1932 年, 比特(bitter)制备了一种胶体分散系, 将四氧化三铁小颗粒分散到水中。遗憾的是这种分散体在磁场中不能稳定, 没有得到期望的效果。正是利用这一点, 比特研究了有关磁畴界的问题。后来, 爱摩尔(Elmore)等都曾致力于磁性液体制备的研究。但磁性液体制备技术真正获得突破却是 20 世纪 60 年代以后。

磁性液体是 1965 年美国宇航局为解决太空人宇航服头盔转动密封问题由 S. S. Papell 研究成功

(China University of Geosciences, Beijing, China)

Abstract :A rare and precious species of gemstone-fluorite with alexandrite effect(FAE) presents in Fuping of Hebei province. It is bice in the sunlight and magenta in filament lamplight. The gemological characteristics were investigated systematically by using modern test methods such as EMPA, ICP-MS, X-ray powder diffraction, cathode luminescence, natural thermal luminescence, infrared spectrum, laser raman spectrum etc. And the origin of its color changing has been discussed primarily according to the chemical component and spectrum characteristics, which mainly attributes to the $2Fe^{2+}$ color center and the possible influencing elements are Y, Sr, Nb, Sm, Fe and V.

Key words :Fluorite with alexandrite effect; Gemological characteristic; Natural thermal luminescence; Infrared spectrum; Raman spectrum

收稿日期 2006-05-12; 改回日期 2006-06-27

作者简介:王文梅(1962-)女,博士,高级工程师,主要从事矿物加工工程的研究开发工作。

的,同时获得世界上第一个具有实际应用的制备磁性液体的专利。1966年,日本下饭坂润三也研制成功了磁性液体。人们对磁性液体的特殊性能进行了广泛的探索和研究,并把它应用于科学实验和工业装置中,从此开始了磁性液体的广泛应用。美国上世纪60年代成立了磁性液体公司,专门从事磁性液体的应用研究。随后,苏联、英国、法国也相继开展了磁性液体的技术研究。

中国于上世纪70年代开始了磁性液体的研制,这种新型功能复合材料目前已在航空航天、冶金、机械、化工、环保、仪器、仪表、医疗卫生、国防军工等领域获得应用。

磁性液体发展按磁性颗粒被利用的时间顺序及特性可以分成三个阶段。上世纪60年代初,第一代铁氧体磁性液体问世,至80年代第二代金属磁性液体出现,进入90年代,日本研制出第三代氮化铁磁性液体。近年来,围绕提高磁性能、稳定性和优化制备工艺而研究了掺杂磁性液体。

2 不同颗粒磁性液体复合材料的制备

2.1 铁氧体磁性液体的制备

2.1.1 机械研磨法

机械研磨法是 Papell 首先提出的,其原理是将粉碎得到的铁氧体粉末和有机溶剂一同加入球磨机中,经过长时间研磨并浓缩,添加表面活性剂及基液后再充分混合,其中部分微粒稳定地分散在基液中,利用离心分离除去大颗粒,获得铁氧体磁性液体。S. S. Papell 在 1965 年申请的美国专利^[1]中介绍了该方法,并用该方法成功地制备了庚烷、油酸和粉状磁铁矿的磁性胶体以及其他磁性液体复合材料。该方法工艺简单,但是制备周期长,材料利用率低,效率低,成本高,球磨罐及球的磨损严重,杂质较多,不能得到高浓度的磁性液体。1973 年, Khalafalla 和 Reimers 对该方法进行改进,使研磨时间减少到常规方法的百分之几,但仍然耗电量大、成本高。因此,机械研磨法并未得到推广。

2.1.2 解胶法

解胶法是在 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 共存溶液中加入碱反应后生成 Fe_3O_4 微粒,再加入沸腾的载液与表面活性剂的混合液,使固体微粒在有机溶媒中进行吸附反应,脱水后便得到所需的磁性液体。解胶法由 Khalafalla^[2]于 1972 年提出,使用的载体溶液为含油酸的加

热煤油,并用此法制得了油基铁磁性液体。

2.1.3 化学沉淀法

化学沉淀法^[3]是将二价的铁盐溶液和三价的铁盐溶液按一定的比例混合,加入沉淀剂($NaOH$ 或氨水)反应后,获得粒度小于 10nm 的 Fe_3O_4 磁性颗粒,经脱水干燥后,添加一定量的表面活性剂及基液,充分混合分散,获得铁氧体磁性液体。化学沉淀法生产周期短,工艺简便,产品质量较好,能够获得粒度均匀的纳米颗粒,且成本较低,适合工业化生产。

2.2 金属磁性液体的制备

上世纪 80 年代,第二代金属磁性液体被研制成功。由于纯金属的铁磁性材料(Fe 、 Co 、 Ni 及其合金)的饱和磁化强度远远高于铁氧体,因此在应用上优于铁氧体磁性液体。用汞或镓等液态金属作为基液,还可获得具有热传导率高和导电率高的磁性液体。但是,极容易氧化是金属磁性液体的致命缺点。金属磁性液体有以下几种制备方法:

2.2.1 金属羰基化合物热分解法

常用的铁磁元素金属有机化合物有 $Fe(CO)_5$ 、 $Fe_2(CO)_9$ 、 $Co_2(CO)_8$ 、 $Ni(CO)_4$ 等。在一定的条件下,在加入表面活性剂的溶液中使这些金属羰基化合物发生分解即可得到纳米金属磁性颗粒^[4]。金属磁性颗粒在表面活性剂的作用下分散在基液中形成稳定的磁性液体。如果采用含有两种或两种以上的金属有机化合物,则可制得二元或多元合金磁性液体。按照外加条件的不同,羰基分解法又可分为紫外线照射分解法与油浴加热分散法。目前,采用该方法可以制备金属铁磁性液体、金属钴磁性液体、金属镍磁性液体以及 $FeCo$ 合金磁性液体与 $FeNi$ 合金磁性液体等。

2.2.2 蒸发冷凝法

在旋转的真空滚筒的底部放入含有表面活性剂的基液,随着滚筒的旋转,在其内表面上形成一液体膜。将置于滚筒中心部位的铁磁性金属加热使之蒸发,则金属气体在液体薄层中发生冷凝形成细小的固态金属颗粒,金属颗粒在表面活性剂的作用下分散于基液中,制得稳定的金属磁性液体^[5]。该方法可制得粒径为 2~10nm 的 Fe 、 Co 、 Ni 磁性液体。用该方法制备的金属磁性液体具有磁性粒子粒度分布均匀、分散性好的特点,但所需设备复杂且还需要抽真空。

2.2.3 电火花熔蚀法

电火花熔蚀法^[6]是通过浸没于介电流体中的两个电极之间反复放电,在电极上产生局部的高温过热区,使电极材料(金属或合金)发生熔化、蒸发,并以加热区域喷射进入介电流体中,迅速冷凝成为细小的金属颗粒。由于粒子的粒度分布范围较宽,生成的金属颗粒必须经过进一步筛选,并且需选用合适的表面活性剂方可制得稳定的磁性液体。

2.2.4 电解沉积法

其基本原理为在电解池中以液态金属载体(如水银)为阴极,对铁磁元素金属盐的水溶液或酒精溶液进行电解还原,还原金属在液态金属载体中沉积。为了防止金属颗粒长大,在沉积过程中必须用机械方法或磁力搅拌方法对液态金属载体进行搅动。可用作载体的液态金属主要有水银、镓、镓合金、锡、InGaSn合金(即InGaSn合金)和铅铋合金等^[7]。其中研究应用最多的是水银。以水银为载体的金属磁性液体存在的主要问题是提高饱和磁化强度比较困难,因为当水银中金属粒子浓度较大时其粘滞性会显著增加。

2.2.5 等离子体 CVD 法

中谷功^[8]利用等离子体 CVD 法在反应容器底部旋转溶入表面活性剂的基液,并使容器保持在 0.133Pa 的低压状态,把能气化解后获得铁磁性金属颗粒的有机金属化合物作为原料,并使之气化,与 H_2 、 N_2 或 Ar 或者它们的混合气体混合后导入到反应容器内,在直流电场、高频电场、微波或激光的作用下产生低温等离子体。在等离子体的作用下使气化的有机金属化合物分解生成金属原子或者金属原子团,它们在向容器底部流动的过程中碰撞长大成纳米金属颗粒,经过搅拌,这些金属颗粒被表面活性剂包覆后分散在基液中形成金属磁性液体。例如,用含 NH_3 的混合气体制备氮化铁磁性液体,采用含 O_2 的混合气体制备金属氧化物磁性液体。该方法制备的磁性颗粒粒径分布较宽,导致磁性液体的饱和磁化强度相对较低,并且制备装置复杂。

2.2.6 水溶液还原法

水溶液还原法是在溶解一定量的表面活性剂的强还原剂水溶液中添加硫酸亚铁水溶液制备金属铁颗粒^[9]。将其絮凝后置于含有其他种类表面活性剂的水溶液中用超声波分散,获得水基金属铁磁性液体。该法工艺简单、能耗低,但磁性颗粒粒径分布

较宽。

2.3 氮化铁磁性液体的制备

金属类磁性液体的饱和磁化强度虽然很高,但是其化学稳定性较差,容易发生氧化变质,导致磁性液体磁性能的下降。为此,又研究开发了一种饱和磁化强度高、化学稳定性好的新型磁性液体,即氮化铁磁性液体。其制备方法主要有:

2.3.1 等离子体 CVD 法

用 Ar 气将 $Fe(CO)_5$ 及 N_2 通过等离子体反应器,靠等离子体激发使 $Fe(CO)_5$ 分解,产生的 Fe 与离子态的氮发生化合反应,即可制得氮化铁磁性液体。中谷功^[10]以 $Fe(CO)_5$ 、 N_2 、Ar 分别为 24mg/min、 $10cm^3/min$ 、 $110cm^3/min$ 的流速制得饱和磁化强度为 0.022T、粒径为 2~10nm 的磁性液体。李学慧等^[11]研究了制备氮化铁磁性液体的制备方法。该法生产效率高、但磁颗粒的粒径分布较宽,饱和磁化强度不高,产品纯化困难,故现已较少使用。

2.3.2 气相液相反应法

在添加了羰基铁及胺基系表面活性剂的煤油中导入氨气,通过化学反应生成胺基羰基铁的中间体,然后在高温下分解该中间体,即可生成氮化铁。氮化铁颗粒在表面活性剂的作用下分散在基液中制得氮化铁磁性液体。该方法由日本的中谷功^[12]于 1990 年提出,制备的氮化铁磁性液体饱和磁化强度可高达 0.17T。

2.3.3 热分解法

中谷功发明了用活化能较低的氨气作为氮源与 $Fe(CO)_5$ 分解产生的 Fe 反应生成氮化铁的方法。氮化铁磁性液体热分解法制备工艺与金属磁性液体制备工艺大体相似。即在制备磁性液体时通入适量的 NH_3 使之与 $Fe(CO)_5$ 反应生成一不稳定的中间化合物或在 $Fe(CO)_5$ 受热分解后生成的纳米铁粉的催化作用下使 NH_3 裂解产生原子氮。中谷功^[13]在 1992 年第六届国际磁性液体会议上发表了以 $\epsilon-Fe_3N$ 磁性颗粒分散在煤油中制成磁性液体的论文,其饱和磁化强度达到 0.233T,相对初始磁化率 180,且化学稳定性较好,可适用于一般磁性液体无法应用的领域,而引起人们的普遍关注。

李学慧等人^[14]采用将氩气、氨气和 $Fe(CO)_5$ 蒸气充分混合,稀释后进入热解器,该混合蒸气在一定温度的基液中进行热分解, $Fe(CO)_5$ 分解出的铁晶核与氨气反应生成的纳米氮化铁颗粒,将其用表

面活性剂包覆后均匀分散悬浮于基液中制得氮化铁磁性液体。

氮化铁磁性液体的化学稳定性虽优于单质金属,但仍然存在氧化问题。在大气中,随着时间的延长,氮化铁磁性液体的饱和磁化强度不断下降,1008h后接近于零。

2.4 掺杂磁性液体的制备

掺杂磁性液体是掺杂了金属元素的纳米磁性颗粒,通过表面活性剂分散在基液中形成的液态复合体系。目前研究报道较多的是以 Mn、Co、稀土等取代部分 Fe 的锰铁氧化物和钴铁氧化物磁性液体^[15]。

1966 年 J. R. Thomas 等人通过热分解法制得钴的铁磁性液体,并着重研究了热分解技术和稳定剂的选择。Hess 和 Parker 等人研究了多聚物材料作为制备钴铁磁性液体的稳定剂。在第四届磁性液体国际会议上, D. B. Larnbrack, N. Masoon, S. R. Hoon 和 M. Kilner 等人报道了热分解法,并成功地制备了 Ni-Fe 磁性液体。

近年来,国内对掺杂磁性液体的制备技术进行了研究。李建^[16]、颜华^[17]等人先后采用“共沉淀-酸蚀法”以不同的原料制备 CoFe_2O_4 磁性液体,并对制备工艺条件和磁性液体磁性能进行了深入研究。李广学、张茂润等人^[18]采用 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 经过氧化还原、分散处理、分离、混合后加入基液进行加热搅拌,制备出了 $\text{Co}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性液体。研究表明, $\text{Co}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性液体和 Fe_3O_4 磁性液体都是完全软磁性的, $\text{Co}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性液体的饱和磁化强度远高于 Fe_3O_4 磁性液体。

朱传征等人^[19]报道了用化学共沉淀法制备稀土铁氧化物磁性液体,得到了合适的反应条件,并运用 TEM、IR、XRD、DTA 等分析测试手段对磁性颗粒的形状、大小和结构进行了测定和分析,磁性颗粒的粒径在 15nm 左右。蒋荣立^[20]等用化学共沉淀法制备水基稀土镧铁氧化物磁性液体,并分析了镧加入量等因素的影响。

3 不同基液磁性液体的制备

用于生物、医疗、选矿和分离技术的磁性液体多用水基磁性液体,该方面已有许多报道。李学慧等人^[21]根据实际应用需要,以不同极性液体,如水、煤油、环己烷、二甲苯、癸烷、十氢化萘等为基液,研究了油基及水基铁氧化物磁性液体,并对水、煤油、间二

甲苯、十氢萘、二酯(癸二酸二辛酯)、环己烷六种不同基液对磁性液体性能的影响进行了研究。

刘颖等人^[22]研究了具有憎水、憎油特性的聚醚作为磁性液体的基液,其分子结构中具有一定长度的聚氧乙烯链和一定长度的碳氢链。并指出:为使制备磁性液体所用平均粒径约 10nm 的 Fe_3O_4 磁性颗粒能长期、稳定地分散于磁性液体基液中,即使磁性液体具有高的稳定性,应以表面活性剂包覆 Fe_3O_4 粒子防止其聚团,而作为 Fe_3O_4 颗粒包覆的表面活性剂必须与基液有很好的相溶性。研究考察了几种带有碳氢链的离子型表面活性剂,以及分子结构与聚醚更为相似并带有碳氢链和聚氧乙烯链的非离子型表面活性剂,与作为磁性液体基液的聚醚的相溶性。结果表明,脂肪醇聚氧乙烯醚非离子表面活性剂作为 Fe_3O_4 颗粒在聚醚基液中的包覆表面活性剂效果最好。以阴离子表面活性剂和脂肪醇聚氧乙烯醚非离子表面活性剂对 Fe_3O_4 颗粒进行复合包覆,可很好地防止 Fe_3O_4 颗粒聚团,并使被表面活性剂所包覆的 Fe_3O_4 颗粒在聚醚中具有很好的相溶分散性。可制得能用于密封亲水、亲油性液体的聚醚基铁氧化物磁性液体。

该聚醚基磁性液体已在实验室中被用于进行密封水、油的试验,在承压 0.3MPa、工作温度低于 85℃ 的条件下所进行的 175h 动密封试验中密封效果良好,未出现任何被密封液体的泄露。

张墩明等^[23]报道了硅油基、聚醚基铁氧化物磁性液体的制备。实验发现,在外加磁场作用下,以油酸或烷基酚聚氧乙烯醚磷酸酯处理的磁性颗粒在硅油中不能长期稳定,表面活性剂的有机长链在基液中必须有很好的溶解性。

4 磁性液体制备技术存在的问题

磁性液体的性能主要取决于磁性颗粒的性能、表面活性剂和基液的性能。而对磁性颗粒、表面活性剂及基液的选择,决定着所制备的磁性液体的应用。目前,在磁性液体制备技术中,存在着磁性颗粒的磁性与稳定性、表面活性剂与基液的相容性以及基液本身的局限等几个问题,这些问题相互关联,相互制约,影响着磁性液体的制备及应用。要制得稳定性和磁性俱佳的磁性液体,必须找到相应性能的磁性颗粒,如采用新型的氮化铁、硼化铁等磁性颗粒,可获得优越的性能,但制备技术非常复杂。就表

面活性剂的选择而言,基本的准则是要求与基液相适应,具有永久吸附磁性颗粒的特殊分子结构。但磁性液体的稳定性还因表面活性剂受分散、水解、降解等环境因素影响而削弱。目前尚未能找到一种性能优良,又普遍适用的表面活性剂。关于基液,主要是根据磁性液体的用途来选择。

在磁性液体制备中要解决的主要问题是磁性液体中磁性颗粒的制备和稳定磁性液体的获得。而磁性液体的稳定性主要和下列因素密切相关:

(1)所制备的磁性颗粒的粒度大小;

(2)表面活性剂的选择和用量是制备磁性液体的关键;

(3)制备过程的核心问题是保证磁性颗粒能以单颗粒分散状态存在于磁性液体中,因为随机因素较多,目前尚无统一的定论,有待深入系统地进行研究。

参考文献:

- [1] Papell S S. Magnetic Fluid [P]. U. S. Patent ,3215572 , 1965.
- [2] Khalafalla. S. E. Magnetofluids and their Manufacture [P]. US 3764540 ,1973.
- [3] 下饭板润三,日本特许公开公报 [P]. 昭 5144579 ,1976.
- [4] Hoon S R , Kilner M , Tanner B K. Preparation and properties of nickel ferrofluids [J]. Journal of Magnetism Magnetic Materials ,1983 ,39(1 ~ 2) :107 ~ 113.
- [5] 刘思林,藤荣厚,于英仪. 金属磁性液体的制备 [J]. 功能材料 ,2000 ,31(4) 369 ~ 376.
- [6] Berkewitz A E ,walter J L. Ferrofluids Prepared by Sparkerosion [J]. Journal of Magnetism Magnetic Materials. 1983 , 39 :75 ~ 77.
- [7] Alekseen V A ,Veprik I Y ,etal. Influence of Microstructure on Physical Mechanical Properties of Liquid Metal Based Magnetic Colloid [J]. Journal of Magnetism Magnetic Materials. 1990 85 :133 ~ 135.
- [8] 中谷功,古林孝夫,花冈博明. 日本特许公开公报 [P].

昭 6293910 ,1987.

- [9] 藤田丰久,真宫三男. 水溶液还原法制备金属铁磁性液体 [J]. 粉体与粉末冶金 ,1991(38) :695.
- [10] 中谷功,古林孝夫,花冈博明. 日本特许公开公报 [P]. 昭 6293911 ,1987.
- [11] 李学慧,齐锐,薛志勇,等. 等离子体活化法制备纳米磁性液体 [J]. 稀有金属材料与工程 ,2004 ,33(8) :858 ~ 860.
- [12] 中谷功,小泽清,日本特许公开公报 [P]. 平 570784 , 1993.
- [13] 许孙曲. 第六届磁流体国际会议学术论文综述 [J]. 磁性材料及器件 ,1995 25(1) 25 ~ 30.
- [14] 李学慧,安宏,齐锐,等. 氮化铁磁流体的制备 [J]. 无机材料学报 ,2003 ,18(6) :1345 ~ 1350.
- [15] 顾红,王先逵. 磁流体技术及发展方向综述 [J]. 昆明理工大学学报 ,2002 27(1) 55 ~ 57.
- [16] 李建,赵宝刚,李海,等. 共沉淀-酸蚀法制备磁性液体及其微粒分析 [J]. 西南师范大学学报 ,2000 ,25(4) : 394 ~ 397.
- [17] 颜华,姜玉宏,陈俊斌,等. 共沉淀酸蚀法制备 CoFe_2O_4 磁性液体及其中的微粒粒径分布 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版) 2002 27(3) 325 ~ 328.
- [18] 李广学,张茂润. CoFe_3O_4 磁性液体磁性能的研究 [J]. 合肥工业大学学报(自然科学版) ,2001 ,24(2) 248 ~ 251.
- [19] 朱传征,等. 钇铁氧体磁流体的制备及表征 [J]. 东华师范大学学报(自然科学版) 2000(1) :68 ~ 73.
- [20] 蒋荣立,刘永超,尹文萱. 镓改型铁氧体磁流体的制备与表征 [J]. 四川大学学报(工程科学版) 2004 ,36(1) : 32 ~ 36.
- [21] 李学慧,等. 磁流体的研制 [J]. 化学世界 ,1998(1) :15 ~ 17.
- [22] 刘颖,王长宝,王建华. Fe_3O_4 超细粉分散体系的制备 [J]. 功能材料 ,1999 30(1) 24 ~ 28.
- [23] 张墩明,周庆立. 硅油基磁性液体 [J]. 功能材料 ,2000 , 31(增刊) 39 ~ 42.

Research Status and Developing Trends in Preparing Technique of Magnetic Fluid Compound

WANG Wen-mei¹, SUN Chuan-yao²

(1. Beijing University of Science & Technology , Beijing , China ;

2. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy , Beijing , China)

Abstract :Based on the existing problems in preparation of magnetic fluid compounds such as ferrite ,metal iron nitride ,doping and different based—liquid magnetic fluid ,the progress in preparing technique of magnetic fluid compound was reported briefly. The developing trends in preparing technique of the magnetic fluids were also introduced.

Key words :磁性颗粒 ;Magnetic fluid ;Compound