

非晶铁合金汞基磁流体的制备和性质*

罗 新^{1,2} 刘世雄¹

1. 福州大学实验中心 福州 350002
2. 东华理工学院应用化学系 抚州 344000

摘 要 以乙醇为反应介质用 NaBH_4 还原铁金属离子, 得到用于制备汞基磁流体的非晶纳米铁合金粒子. 用原子吸收光谱、透射电子显微镜、X 射线粉末衍射和磁天平对合金粒子和相应的汞基磁流体的性质进行了表征. 铁合金粒子中氧化物的含量(质量分数)为 1.2%, 粒径 12 nm, 饱和磁化强度 16400 kA/m. 这种磁粒子的氧化物含量低, 表面金属性强, 能够充分分散于汞中, 得到饱和磁化强度为 210 kA/m、稳定的汞基磁流体(性能保持 18 个月不变).

关键词 材料合成与加工工艺, 汞基磁流体, 非晶铁合金, 乙醇

分类号 O646

文章编号 1005-3093(2006)03-0277-04

Preparation and characterization of amorphous iron alloy mercury-based magnetofluids

LUO Xin^{1,2} LIU Shixiong^{1**}

1. Central Laboratory of Fuzhou University, Fuzhou 350002

2. Applied Chemistry Department of East China Institute of Technology, Fuzhou, Jiangxi 344000

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.20171012. Manuscript received December 23, 2005; in revised form January 9, 2006.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0591)83729860, E-mail: sxliu@fzu.edu.cn

ABSTRACT Amorphous iron alloys nanoparticles containing low content of oxides were prepared in ethanol medium by reduction of transition metal iron cation with sodium borohydride. Mercury-based ferrofluids were obtained by dispersion of the nanoparticles in mercury. The compositions, sizes, phases of alloy particles and the saturation magnetization and stability of the ferrofluids were characterized by AAS, TEM, XRD and magnetic balance, respectively. The title iron alloy nanoparticles is with approximate size of 12 nm, 16400 kA/m saturation magnetization. Iron alloy nanoparticles with low content of oxides are not easy to be oxidized so they have strong metallic surface and prone to disperse into mercury to form mercury-based ferrofluids. The ferrofluids have 210 kA/m saturation magnetization and strong anti-oxidation stability.

KEY WORDS synthesizing and processing technics, mercury-based ferrofluid, amorphous iron alloy, ethanol

汞基磁流体可用于热交换器、旋转轴冷却以及低真空密封等领域^[1,2]. 制备汞基磁流体的磁粒子表面必须具有金属性, 而铁氧体等磁粒子不能形成汞基磁流体^[3]. 用 NaBH_4 还原过渡金属离子可生成非晶或晶相的纳米金属或金属硼合金粒子^[4~6], 如 $\alpha\text{-Fe}$, 非晶铁, 非晶铁硼合金, 晶相 FeB 和 Fe_2B 等, 其组成、形貌、粒径、物相和磁性等与反应条件(如反应物浓度^[7]、温度^[8]、pH 值^[9,10]、有氧环境和无

氧环境^[11]、反应物的混合方式(如 T 型管混合^[12]、胶束混合^[13,14]等)以及反应介质(如水介质、二甘醇二甲醚^[15]介质等)密切相关.

制备汞基磁流体的常用方法有三种^[3], 第一种是用钠汞齐还原水溶液中的过渡金属离子形成这种金属的汞齐; 第二种是在强烈搅拌下电解金属阳离子到汞阴极中, 形成汞基磁流体; 第三种是在水溶液中用 NaBH_4 还原过渡金属离子, 得到金属或金属硼合金粒子. 用前两种方法制备的粒子粒径不易控制, 用第三种方法制备的磁粒子磁性好, 粒径均匀, 但是水溶液的 pH 值较大时铁或铁合金粒子表面容易氧化, 使粒子很难在汞中分散^[3,8,9]. 制备出的铁硼合金粒

* 国家自然科学基金 20171012 资助项目.

2005 年 12 月 23 日收到初稿; 2006 年 1 月 9 日收到修改稿.

本文联系人: 刘世雄, 教授

子甚至不能分散在汞中,而钴硼和镍硼粒子的饱和磁化强度比较低.本文以乙醇为反应介质,用 NaBH_4 还原过渡金属离子制备汞基磁流体,并研究其性质.

1 实验方法

实验用试剂有三氯化铁、二氯化钴、二氯化镍、无水乙醇、金属汞(均为分析纯)、硼氢化钠(质量分数为96%)和一次蒸馏水.

先配制6种不同浓度的水与乙醇的混合溶液(表1),以此溶液为溶剂,配制浓度为0.1 M的 Fe^{3+} 和0.2 M的 NaBH_4 溶液.采用A和B两种反应方式制备磁粒子.A反应方式为将50 ml浓度为0.1 M的过渡金属盐溶液置于三颈瓶中,在50 °C恒温并充分机械搅拌后将50 ml浓度为0.2 M的硼氢化钠溶液缓慢滴入三颈瓶中,出现黑色悬浮物.继续恒温搅拌5 min后取出,用无水乙醇洗涤3次后真空干燥,得到磁粒子.这种磁粒子可用于物性测试.反应方式B与A不同的是加液的顺序相反,先将硼氢化钠溶液置于三颈瓶中,然后滴加金属盐溶液,其它操作与反应方式A相同.在磁粒子中加入汞,用宁波新芝JY98-3D型超声波细胞破碎仪低功率(200 VA)振荡分散10 min,得到铁硼合金汞基磁流体.

实验用过渡金属盐的无水乙醇溶液有5种,其金属盐的组成(摩尔分数)分别为100% Fe^{3+} 、80% Fe^{3+} 和20% Co^{2+} 、80% Fe^{3+} 和20% Ni^{2+} 、100% Co^{2+} 和100% Ni^{2+} .使用这5种溶液以反应方式A制得的磁粒子样品编号分别为1A、2A、3A、4A和5A,以反应方式B制得的磁粒子样品编号分别为1B、2B、3B、4B和5B.

用日本电子公司的JEM-2000EX型透射电子显微镜表征样品磁粒子的形貌和尺寸,用PHILIPS公司的MPD X'PERT型X射线粉末衍射仪表征磁粒子的物相,用复旦大学科教仪器厂的FM-2型磁天平

测量磁流体的磁性和稳定性,用美国P-E2380型原子吸收光谱仪测铁含量.

2 结果与讨论

2.1 反应介质乙醇溶液中的含水量和反应方式对磁粒子的影响

在反应介质中增加乙醇的含量,得到的磁粒子中氧化物的含量减少,铁含量增加,饱和磁化强度提高(表1).如果在乙醇介质中加水,所制得的磁粒子含有较多的氧化物,则其不能分散在汞中形成汞基磁流体^[3].以纯水为反应介质,制得的磁粒子的氧化物的含量为30%左右^[8],本文制得的磁粒子的氧化物含量都低于30%.

从表1可见,在同等条件下,与反应方式B比较,用反应方式A制备的磁粒子中氧化物的含量低,铁的含量高.因为反应方式A把硼氢化钠滴加到铁离子的乙醇和水的溶液中,反应体系由酸性逐渐变成碱性,因而形成的氧化物比较少;而反应方式B是把铁离子溶液滴加到硼氢化钠中,反应体系的碱性比较强,形成的氧化物较多.在碱性水溶液中铁易于氧化,硼氢化钠的水溶液pH值大于11,碱性较强,铁与氢氧根离子生成氢氧化铁后迅速分解成氧化铁和水.因为纳米铁粒子有很大的表面积和表面自由能,在充分与水接触的情况下很快发生氧化.以乙醇为反应介质时,硼氢化钠的乙醇溶液pH值为9,虽然也具有碱性,但乙醇中的氢氧根离子活性较弱,不容易生成铁氧化物.在无水乙醇介质中制备出的铁合金磁粒子氧化物含量低(1.2%,质量分数,下同),铁含量高(91%),饱和磁化强度高16400 kA/m(表1),可用于制备汞基磁流体.

2.2 铁合金磁粒子的物相和形貌

图1表明,曲线a有一个很明显的 α -Fe特征峰,可计算出1A的粒径为14 nm.在20~50°范围内较

表1 乙醇含量对磁粒子的组成和磁性的影响

Table 1 Influence of ethanol content (mass fraction/%) on composition and magnetization of magnetic particles

Content of ethanol/%	Oxide content (mass fraction/%)		Iron content (mass fraction/%)		Saturation magnetization (kA/m)	
	Method A	Method B	Method A	Method B	Method A	Method B
	0	14.2	28.2	62	50	8500
20	13.4	27.1	65	54	9250	7800
40	13.2	22.2	67	56	9620	7900
60	10.6	20.0	74	60	12800	10290
80	7.5	18.0	78	65	13220	12150
100	1.2	16.2	91	78	16400	14520

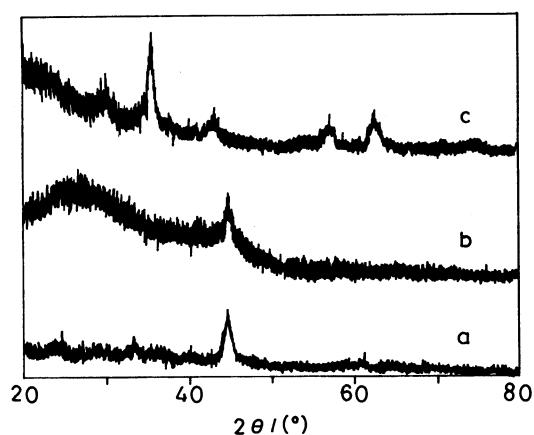


图 1 铁硼合金粒子的 X 射线粉末衍射图谱

Fig.1 XRD pattern of samples (a) sample 1 A, (b) sample 1 B, (c) products of sample 1 A being treated by water

为平宽的非晶态特征,说明 1A 由非晶铁和铁硼合金以及纳米晶体 α -Fe 组成,原子吸收光谱测定其铁含量为 91%。曲线 b 表明 1B 中依然存在 α -Fe,但非晶成分明显增加,主要成分为非晶的铁和铁硼合金,其铁含量仅为 78%。这说明 1B 中有较多的非晶铁硼合金。曲线 c 是样品 1A 用蒸馏水洗涤后的衍射图谱,特征峰是四氧化三铁的谱线,说明水洗涤后大部分金属铁被氧化成铁氧化物,还有部分非晶铁合金。

由图 2 可见,样品 1 A 的大小分布均匀,粒径为 5~20 nm,比在水溶液中还原得到的粒子粒径(10~200 nm)小得多^[3],与在水介质反应体系中加入乙醇的结果一致^[12]。

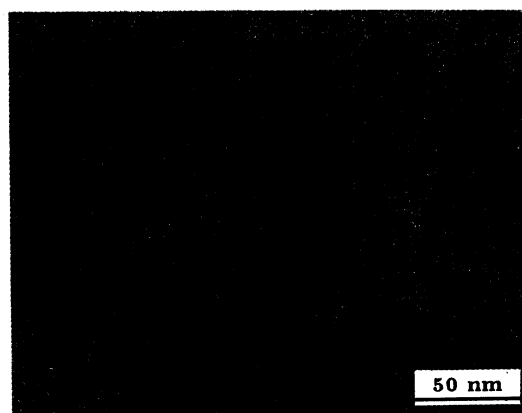


图 2 样品 1A 的透射电镜照片

Fig.2 TEM photograph of sample 1 A

2.3 汞基磁流体中磁粒子的含量和性能

以铁乙醇溶液还原制备得到的铁硼合金,1 A 磁粒子能够在汞中分散,而 1 B 磁粒子不能分散(表 2)。其原因是,1A 样品的含铁量高(91%),而 1B 样品含铁量低(78%),硼含量相对较高。硼能与铁形成合金,但却富集在纳米粒子表面,使铁硼合金粒子表面是非金属性的,不能分散于汞中^[3,16]。从表 2 还可见,1 A 样品铁的含铁量比 1 B 样品高,1 B 样品的硼含量较高。1A 铁硼粒子成功地分散于汞中,生成饱和磁化强度为 210 kA/m 的性能稳定的汞基磁流体。

1 A, 3 A, 4 A 和 4 B 粒子磁流体的饱和磁化强度分别是 210 kA/m, 80 kA/m, 160 kA/m 和 130 kA/m,并且其饱和磁化强度数据在 18 个月时间里基本保持不变,表明磁流体有较强的稳定

表 2 几种汞基磁流体中铁粒子的含量、临界含量和磁性能

Table 2 Content, critical content of Fe particles prepared in ethanol and magnetization for mercury-based ferrofluids

Sample	Content of iron(%)	Critical content(%)	Magnetization(kA/m)	
(1A)	Fe-B+Fe	91	1.1	210
(1B)	Fe-B+Fe	78	0.0	0
(2A)	Fe-Co-B	68	0.0	0
(2B)	Fe-Co-B	47	0.0	0
(3A)	Fe-Ni-B	72	0.4	80
(3B)	Fe-Ni-B	48	0.0	0
(4A)	Co-B	0	2.3	160
(4B)	Co-B	0	1.8	130
(5A)	Ni-B	0	3.2	0
(5B)	Ni-B	0	1.6	0

Note: the critical content is the content of the iron alloy particles in ferrofluids when viscosity of the ferrofluids suddenly increase largely.

性. 将磁流体在较强磁场 (6000 kA/m) 下放置 6 d 后再测磁流体的饱和磁化强度, 其数值基本不变, 表明这些磁流体具有较好的抗磁场稳定性. 铁合金汞基磁流体具有较强稳定性的原因是, 汞作为载液它的密度比铁合金磁粒子的密度大, 磁粒子不会因为重力而沉降, 所以不存在沉降稳定性的问题, 而且氧气不易于进入汞中, 磁粒子也就不易于被氧化. 该汞基磁流体中磁粒子的含量很小 (1.2%), 而且用了超声波帮助分散, 磁粒子之间的距离较大不容易聚结, 因此其在磁场中的稳定性较高.

3 结 论

以乙醇为反应介质用硼氢化钠还原过渡金属阳离子, 得到非晶过渡金属硼合金纳米粒子, 其中氧化物的含量很低, 能够分散于汞中形成铁硼合金汞基磁流体, 其饱和磁化强度 210 kA/m, 且具有较强的稳定性. 在用硼氢化钠还原制备过渡金属合金纳米粒子过程中, 水的存在会对产品粒子的成分和性能有较大影响, 生成较多的氧化物; 反应物的混合方式影响产物中氧化物和硼化物的含量.

参 考 文 献

- 1 R.E.Rosenweig, *Chemical Engineering Progress*, **53**, 53(1989)
- 2 S.Odenbach, *Advances in Colloid and Interface Science*, **46**, 263(1993)
- 3 S.Linderoth, L.H.Rasmussen, S.Morup, *Journal of Applied Physics*, **69**, 5124(1991)
- 4 E.E.Carpenter, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **225**, 17(2001)
- 5 J.G.Zhang, H.J.Jin, W.X.Xu, Y.J.Lin, W.C.Wang, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **242~245**, 621(2002)
- 6 A.Yedra, L.F.Barquin, J.C.Gomez, Q.A.Pankhurst, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **254~255**, 14(2003)
- 7 S.Linderoth, S.Morup, *Journal of Applied Physics*, **69**, 5256(1991)
- 8 J.Rivas, M.A.Lopez, M.G.Bonome, R.G.Duro, J.M.Greneche, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **122**, 1(1993)
- 9 S.Linderoth, S.Morup, M.D.Bentzon, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **83**, 457(1990)
- 10 D.H.Chen, C.H.Hsieh, *Journal of Materials Chemistry*, **12**, 2412(2002)
- 11 G.D.Forster, L.F.Barquin, R.L.Bilsborrow, *Journal of Materials Chemistry*, **9**, 2537(1999)
- 12 S.G.Kim, J.R.Brock, *Journal of Colloid and Interface Science*, **116**, 431(1987)
- 13 J.L.Cain, D.E.Nikles, *IEEE Transaction on Magnetics*, **33**, 3718(1997)
- 14 J.L.Cain, S.R.Harrison, J.A.Nikles, D.E.Nikles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **155**, 67(1996)
- 15 G.N.Glavee, K.J.Klabunde, C.M.Sorensen, G.C.Hadjipanayis, *Inorganic Chemistry*, **34**, 28(1995)
- 16 I.Dragieva, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **140~144**, 455(1995)