

纳米磁性液体

—— 制备、性能及其应用

李学慧 编著

Nano-Magnetic Fluid

Preparation, Performance and Application



科学出版社

www.sciencep.com

纳米磁性液体

——制备、性能及其应用

Nano-Magnetic Fluid

Preparation, Performance and Application

李学慧 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

全书设置八章内容,前六章主要介绍纳米磁性液体的发展概况、典型的制备方法、主要性能及具体应用;第七章主要介绍典型的磁场和简单磁场的设计,以供初学者在开发应用纳米磁性液体时参考;第八章设置两部分内容,一部分是实验数据的处理方法和基本量的测量,主要是考虑不同学科数据处理的差异;另一部分是根据纳米磁性液体的性能设置6个具体的实验项目,可以作为初学者增加感性认识的实践环节。

本书适合于从事纳米液态功能材料研究的科技人员及对该方面感兴趣的博士生、硕士生参考,也可作为理工科高等院校大学生提高科学素质的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米磁性液体:制备、性能及其应用/李学慧编著. —北京:科学出版社, 2009

ISBN 978-7-03-024201-3

I. 纳… II. 李… III. 纳米材料-磁流体 IV. TM271

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 030890 号

责任编辑:童安齐 陈 迅 / 责任校对:柏连海
责任印制:吕春珉 / 封面设计:耕者设计工作室

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

双 青 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经售

*

2009 年 4 月 第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2009 年 4 月 第一次印刷 印张: 12

印数: 1—2 000 字数: 232 000

定价: 36.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈环伟〉)

销售部电话 010-62134988 编辑部电话 010-62137026 (BA08)

版权所有, 侵权必究

举报电话: 010-64030229; 010-64034315; 13501151303

前 言

纳米磁性液体简称纳米磁流体，是由单分子层（2nm）表面活性剂包覆的、直径小于10nm的单畴磁性颗粒高度弥散于某种载液中而形成的稳定超顺磁性“固-液”两相胶体溶液。处于磁场中的磁性液体既具有液体的流动性又具有固体磁性材料的磁性，是一种性能独特、应用广泛的新型纳米液态功能材料。纳米磁性液体技术是一门涉及物理、化学、力学、生物、医学、机械、流变学等的交叉学科，是材料科学中的一支新秀。世界每隔三年举办一届纳米磁性液体国际学术会议，历届国际会议的精神都是在不断扩展磁性液体的应用范围，加深磁性液体特性的理论研究和高的磁饱和强度、高稳定性磁性液体的研制及其制备机理的研究。

作者从1994年开始从事纳米磁性液体制备和性能、机制及开发应用的研究，十几年先后完成大连市攻关课题“化学共沉法制备四氧化三铁磁性液体及其在密封领域的应用”、辽宁省自然科学基金项目“气相-液相法制备氮化铁磁性液体及安全阀的研制”、辽宁省科技厅计划项目“磁性液体密封安全阀的转化与完善”，以及“等离子体制备氮化铁磁流体新工艺的基础研究”、“基于等离子体活化机制的纳米磁性润滑油应用基础研究”等相关课题。本书是在完成这些课题的过程中总结、提炼、整理而成的。

本书结合高校多学科的特点，对制备方法、制备机制到性能研究和开发应用，进行了全面、系统地介绍，尤其在制备方法上，除介绍常规方法外，还重点论述了将等离子体技术引入纳米磁性液态功能材料的研制，实现了常压下用物理方法控制气-液两相化学反应的速率，提出了制备氮化铁磁性液体的一种新方法和新工艺（此法已获发明专利）。

根据纳米磁性液体在磁场中表现出的性能，所研制的科教结合的教学仪器获得发明专利，同时，其科研与教学相结合的成果获得辽宁省教学成果一等奖。根据“科研与教学紧密结合，培养国内学生创新

能力”的理念，全书设置八章内容，前七章主要介绍纳米磁性液体的发展概况、典型的制备方法、主要性能、具体应用及其典型磁场和简单磁场的设计，第八章设置两部分内容，一部分是实验数据的处理方法和基本量的测量，主要是考虑不同专业学生处理数据的差异，另一部分是根据纳米磁性液体在磁场中的性能，共设置6个具体的实验项目，可以作为综合设计性实验供学生选择。

本书框架由作者构思，主要章节依托作者的博士论文“纳米磁流体的等离子体制备及其应用基础研究”而撰写，其中第八章中有关“实验数据的处理方法”和“基本量的测量”等内容是依据作者主编、高等教育出版社2005年出版的《大学物理实验》，并根据所做的磁性液体实验结果整理而成。在本书的编写过程中，得到了博士生李艳琴、孙娇的大力支持和帮助，全书的排版、打字和部分整理、编写方面她们都做了大量的工作，特此深表谢意。

由于作者水平有限，不妥之处在所难免，恳请读者批评指正。

目 录

第一章 绪论	1
1.1 磁性液体的发展、现状及未来趋势.....	1
1.1.1 定义及其结构	1
1.1.2 发展及现状	2
1.1.3 未来趋势	5
1.2 磁性液体的制备方法	5
1.2.1 铁酸盐系磁性液体的制备方法	5
1.2.2 金属系磁性液体的制备方法	6
1.2.3 氮化铁系磁性液体的制备方法	6
1.3 磁性液体的工作原理和应用范围.....	10
1.3.1 主要性能指标	11
1.3.2 典型应用.....	12
1.3.3 研究的瓶颈	15
1.3.4 展望	15
参考文献	16
第二章 等离子体合成新材料的基础理论	19
2.1 等离子体状态.....	19
2.1.1 等离子体.....	19
2.1.2 等离子体特性	19
2.2 低温等离子体.....	23
2.3 等离子体合成新材料的可行性.....	24
2.3.1 等离子体技术是合成新材料的有效方法	24
2.3.2 低气压非平衡等离子体的局限性	24
2.3.3 常压非平衡等离子体	24
参考文献	25
第三章 磁性液体的制备方法	26
3.1 化学共沉法制备铁酸盐系磁性液体.....	26
3.1.1 制备原理.....	26
3.1.2 活性磁粒子的制备	27
3.1.3 磁性液体的制备	27

3.1.4	磁性液体参数的测定	28
3.1.5	结果讨论	30
3.2	气相-液相法制备氮化铁磁性液体	31
3.2.1	反应机理及工艺过程	31
3.2.2	检测结果	33
3.2.3	分析和讨论	33
3.2.4	创新性的改进	35
3.3	等离子体活化法制备氮化铁磁性液体	36
3.3.1	反应装置及工艺过程	37
3.3.2	磁性液体的检测与表征	39
3.3.3	结果与讨论	43
3.3.4	小结	46
3.4	热分解法制备氮化铁磁性液体	46
3.4.1	氮化铁磁液的制备装置和工艺	47
3.4.2	磁液的浓缩后处理	49
3.4.3	小结	51
	参考文献	51
第四章	等离子体活化法制备纳米磁性液体专用特种电源和表面活性剂的 研制	53
4.1	特种电源的研制	53
4.1.1	电路的基本结构	53
4.1.2	IGBT 逆变电路	54
4.1.3	IGBT 的控制电路	55
4.1.4	IGBT 的保护电路	56
4.1.5	电源频率范围的拓宽及功率的提高	57
4.1.6	特种电源样机	59
4.2	专用表面活性剂的研制	60
4.2.1	表面活性剂的适应特性	60
4.2.2	专用表面活性剂的研制	60
4.3	结论	62
	参考文献	63
第五章	磁性液体的性能	64
5.1	工作原理及其性能	64
5.1.1	工作原理	64
5.1.2	特性和典型应用	64

5.2 磁性液体的典型性能	65
5.2.1 磁特性	65
5.2.2 悬浮特性(磁压力)	68
5.2.3 界面控制(表面特性)	69
5.2.4 黏度特性(表观黏度)	70
5.2.5 声学特性	73
5.2.6 光学特性	73
参考文献	73
第六章 磁性液体的应用	74
6.1 磁性液体在密封技术中的应用	75
6.1.1 磁性液体在安全阀上的应用	76
6.1.2 磁性液体密封安全阀的研究背景	76
6.1.3 原有安全附件的缺陷	77
6.1.4 弹簧安全阀动作过程的受力分析	78
6.1.5 磁性液体的密封原理	79
6.1.6 磁性液体密封安全阀的设计原理	79
6.1.7 性能参数的测试结果	81
6.1.8 开启压力可控性测试及其理论分析	83
6.1.9 实验装置及现场应用检测	85
6.1.10 应用前景、风险分析及其转化措施	87
6.1.11 小结	88
6.2 磁性液体悬浮性能方面的应用	89
6.2.1 磁性液体表观密度测量仪的研制	90
6.2.2 磁性液体表观密度测量仪的应用研究	93
6.2.3 影响磁性液体表观密度的机理分析	96
6.3 磁性液体在其他方面的应用	99
6.3.1 润滑技术中的应用	99
6.3.2 治疗癌症中的应用	99
6.3.3 扬声器中的应用 ^[26]	101
6.3.4 变压器中的应用	103
6.3.5 传感器中的应用	104
6.3.6 分离技术	105
6.3.7 艺术雕塑	106
参考文献	115

第七章 磁场类型及简单磁场设计	117
7.1 磁场形态及设计	117
7.1.1 设计所需磁场形态的建造方法	117
7.1.2 磁铁设计的一般原则	118
7.1.3 磁铁设计的主要步骤	119
7.1.4 磁路主要参数的选取与计算	120
7.1.5 磁路计算	121
7.2 实例:磁流体静力分选方法中磁极形状的选择.....	123
附件 1 磁性液体演示磁场实验	128
附件 2 磁性液体液滴界面之操控——从突出峰到迷宫	134
参考文献.....	139
第八章 磁性液体基本性能的实验研究	140
8.1 数据的处理方法	140
8.1.1 测量的基本概念	140
8.1.2 直接测量的数据处理	143
8.1.3 间接测量的数据处理	145
8.1.4 双变量测量的数据处理	147
8.1.5 有效数字及其运算	152
8.2 基本量的测量	154
8.2.1 长度的测量	154
8.2.2 密度的测量	157
8.3 表面张力系数的实验研究	162
8.4 表观密度的实验研究	166
8.4.1 密度杯测量磁性液体的密度	167
8.4.2 液体比重天平测量磁性液体的密度	167
8.4.3 磁性液体表观密度仪测量磁性液体的密度	170
8.4.4 磁天平和电子天平测量磁性液体的密度	172
8.4.5 力敏传感器测量磁性液体的密度	175
8.5 表观黏度的实验研究	176
8.6 密封泄放压的实验研究	179
参考文献.....	180
附录 1 实验室常用仪器的最大允许误差	181
附录 2 主要磁学量及相关物理量的单位	184

第一章 绪 论

1.1 磁性液体的发展、现状及未来趋势

1.1.1 定义及其结构

磁性液体 (magnetic fluid/ferrofluid) 的结构如图 1.1 所示, 是由单分子层 (2nm) 表面活性剂 (surfactant) 包覆的、直径小于 10nm 的单畴磁性颗粒高度弥散于某种载液 (carrier liquid) 中而形成的稳定“固-液”两相胶体溶液。

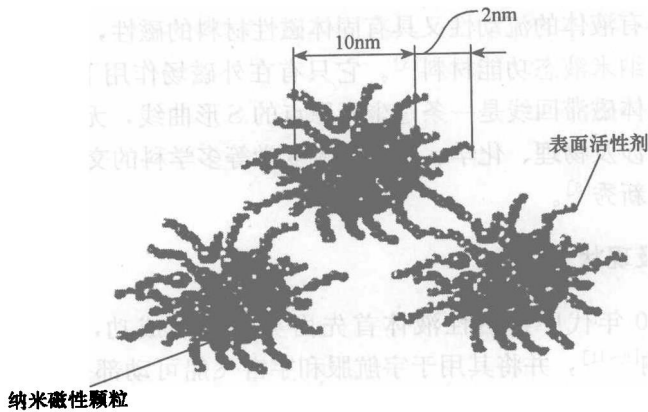


图 1.1 纳米磁颗粒结构示意图

1. 纳米级磁性颗粒

磁性液体中的纳米磁性颗粒 (magnetic particles), 如纳米级金属氧化物 (Fe_3O_4) 及铁氧体 [CoFe_2O_4 、 $(\text{Mn-Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 等]、金属 (铁、钴、镍及其合金) 或铁磁性氮化铁 [Fe_xN ($2 < x < 8$)]^[1], 这些磁性颗粒粒径非常小, 以至于在液体中呈现出混乱的布朗运动, 这种热运动足以能够抵消重力的沉降作用和削弱粒子间的电磁凝聚作用, 在重力和磁场力的作用下, 始终稳定地分散在载液中, 不凝聚也不沉淀。

2. 表面活性剂和载液

理想的表面活性剂, 应该是那些永久地附着在粒子界面上的表面活性剂, 它

的特殊功能在于它既能适应于一定的载液性质，又能适应于一定粒子的界面要求。这样的表面活性剂必须具有特殊的分子结构：一端有一个对磁性粒子界面产生高度亲和力的钉扎功能团（anchor group），也称为“头”；另一端还需有一个极易分散于某种载液中且有适当长度的弹性“尾”（flexible tail），在许多表面活性剂分子中，其“头”（head）和“尾”（tail）是通过醚键和铵键相连接起来的^[2]。不同载液的磁性液体要选用不同的表面活性剂，恰当的表面活性剂应该能防止磁性颗粒的氧化、削弱静磁吸引力、克服范德瓦耳斯力的颗粒聚集、改变磁性颗粒表面性质，使颗粒与载液浑成一体^[3]，在磁场力作用下整体移动。

载液的种类很多，根据磁性液体用途的不同，一般分为极性液体和非极性液体^[4~6]，通常的载液有烃类、酯类、聚苯醚类、氟化碳类、硅油类、液态金属（水银、镓）、水、煤油等。

综上所述，对载液和纳米级磁性颗粒均具有钉扎作用的表面活性剂若选得适当，既能对磁性颗粒进行单分子层的包覆，又能和载液浑成一体，从而才能使得磁性液体既具有液体的流动性又具有固体磁性材料的磁性，是一种性能独特、应用广泛的新型纳米液态功能材料^[3]。它只有在外磁场作用下才显示出奇异特性，理想的磁性液体磁滞回线是一条过坐标原点的 S 形曲线，无磁滞现象^[7]。磁性液体技术是一门涉及物理、化学、力学、流变学等多学科的交叉边缘学科，是材料科学中的一支新秀^[8]。

1.1.2 发展及现状

20 世纪 60 年代中期磁性液体首先由英国研制成功，以后被美国宇航局（NASA）采纳^[9~11]，并将其用于宇航服和宇宙飞船可动部分的真空密封材料及在失重状态下液体泵的输送等方面。国际上发表该方面论文的顶峰是在 1985~1989 年^[12]，当时每年都有很多的仪器利用磁性液体的磁特性制成。直到现在人们也还一直认为，强磁性是发生在固体而不是液体，但随着磁性液体的发现，才知道情况并非如此。图 1.2 就是磁性液体处于磁场中，在不同方位上所展示出的奇异现象，在磁力的作用下，磁性液体保持着尖峰状态。其最高峰只有当磁性液体有效集中时，才能在界面上出现。这种奇异的特性使从事物理、化学研究的科学家产生了极大的兴趣，他们组成群体，夜以继日地研究，才使得磁性液体在化工、机械、仪表、环保、医疗、导航、定位、密封等领域广泛的应用。国际上对磁性液体的制备、性能和用途的研究，已形成一门学科和特殊的技术门类^[13]，这个门类是不同学科的交叉，这项研究的创建者、流体的分析者、技术的发展者等都为磁性液体的发展做出了极大的贡献。

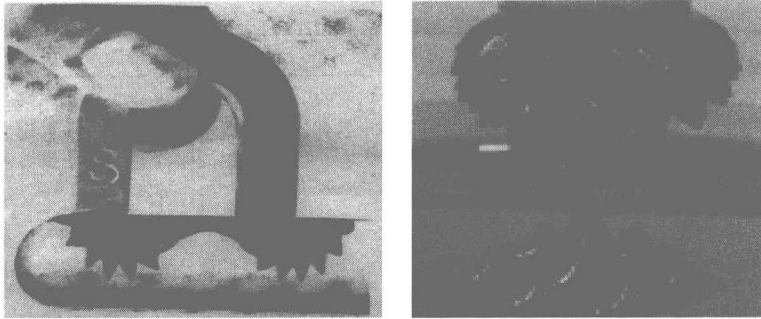


图 1.2 磁场中的磁性液体状态

图 1.3 为召开第一届国际磁性液体会议的情况, 1977年, 由别克泽斯基 (B. M. Berkovsky) 博士组织, 在意大利乌迪涅 (Udine) 召开, 有 16 个国家参加了会议, 至今还保存一份有关磁性液体的 19 篇不完整的论文。当时的研究者很少, 而且分散在世界各地, 以后每隔三年举办一届磁性液体国际会议, 现已召开十届, 第九届是 2001 年在德国不来梅 (Bremen) 大学召开的^[14], 第十届磁性液体国际会议是 2004 年在巴西召开的。具体的会议情况如表 1.1 所示。



图 1.3 第一届国际磁性液体会议

表 1.1 历届磁性液体国际会议情况 (1977~2004 年)

序 号	年份	地点	参加情况	讨论内容及发展趋势
第一届	1977	意大利 乌迪涅	16 个国家、34 个团 体、19 篇论文	磁性液体的制备及力学特性 ^[15,16]
第二届	1980	英国 伦敦	58 人	磁性液体应用的可能性, Bayd 提出磁 性液体换能器的设想方案
第三届	1983	美国 奥兰多		Pieter ^[17] 发表了低频宽带换能器的理 论模型
第四届	1986	日本	15 个国家、168 名代 表、78 篇学术论文	美国和日本发展较快
第五届	1989	拉脱维亚	18 个国家、190 名代 表、137 篇论文 ^[18]	前苏联走在磁性液体技术的前列, 相 比之下我国在该方面研究较弱, 对外交 流也甚少
第六届	1992	法国 巴黎	20 多个国家、250 名 代表、188 篇论文 ^[19]	美国和法国仍占有磁性液体技术的优 势, 学术论文最多的国家仍是日本和 法国

续表

序号	年份	地点	参加情况	讨论内容及发展趋势
第七届	1995	印度	20个国家、125名代表、129篇论文 ^[20]	磁性液体研究队伍在不断扩大,发展中国论文有增长;日本论文显示出注意应用的倾向,这也是磁性液体科学和技术今后要加强的领域
第八届	1998	罗马尼亚	25个国家、178名代表、117篇论文 ^[21]	磁性液体在生物医学方面的应用,超导磁性液体复合材料、磁性液体液晶复合材料的研究
第九届	2001	德国	30个国家、260名代表、275篇论文 ^[14]	磁性液体在生物医学方面的应用,高磁饱和强度、高稳定性磁性液体的研制势在必行
第十届	2004	巴西	28个国家、260名代表、170篇论文	磁性液体的综合设计、磁性液体的物理性能、磁性液体的流变性能、磁性液体在工业及其生物医学上的应用

历届磁性液体国际会议的精神,都是在不断扩展磁性液体的应用范围、加深磁性液体特性的理论研究和高的磁饱和强度、高稳定性磁性液体的研制上。根据磁性液体国际会议的统计,每年都有很多的仪器是利用磁性液体制成,其工业应用的发展起因于机械设计的革新和满足这种工程要求的磁性液体的制成,步进马达、传感器和排除物控制是最近研制的新产品。其应用技术非常广泛,利用“磁性液体的固定”原理,可进行密封、润滑、扬声器、定速装置、精密研磨、阻尼除振等方面的应用;利用“磁性液体的运动”原理,可进行流量调整阀、流道变更阀、快速印刷、传动装置、压缩机、计量阀、医学造影剂等方面的应用;利用“磁性液体特性变化”原理,可进行油水分离、矿物分离、密度筛选等方面的应用,显然磁性液体的应用领域非常广泛,应用范围不断扩展。第八届国际磁性液体会议所报道的文献中,国际上磁性液体的密封技术已经日趋成熟,也有相当多的市售商品,已进入工业化生产阶段^[21],我国的这项技术在转轴磁性液体密封上也已初步达到了实用化阶段^[22],相继成立了几家磁性液体有限公司,主要是研制磁性液体转动密封标准件。目前将磁性液体应用于静态平面密封上,尤其是“磁性液体密封安全阀”的研制、“磁性液体表观密度测试仪”的研制已达到国际先进水平并相继应用于实践^[23~34],而密封的效果依然需要高质量、高稳定性磁性液体的支撑。

按磁性液体所含强磁性颗粒的种类,它可分为铁酸盐系、金属系、氮化铁系。目前国际市场上销售的大多是铁酸盐系磁性液体,但其饱和磁化强度较低,限制了磁性液体更广泛的应用。第六届磁性液体国际会议上报道了由等离子体激发的氮气和铁反应^[35,36]制备氮化铁磁性液体的等离子体 CVD 法,但生成的磁性

液体磁饱和强度较低；日本采用气相-液相反应制备氮化铁磁性液体，虽然磁饱和和强度较高，是铁酸盐系磁性液体的5倍^[37,38]，但其制备工艺流程冗长，长达十几小时；中国北京钢铁研究总院采用“热分解羰基金属”的方法，制备出的磁饱和和强度虽然接近国际参数，但流程需要三十多小时^[39]，因此研制出高的磁饱和和强度、高稳定性和流程短的磁性液体是各国科学家都在关注、研究和探讨的主要问题。

1.1.3 未来趋势

从第九届和第十届磁性液体国际会议发表的论文和讨论的情况看^[40]，国际上磁性液体在生物医学方面的应用和利用磁性液体的基础特性而出现的新的传感器将是未来发展的趋势；国内在此方面还有相当大的差距，多数学者在应用方面仍以磁性液体密封研究为主^[41]，制备方面也主要是铁酸盐（ Fe_3O_4 ）系磁性液体，但氮化铁系磁性液体比铁酸盐系磁性液体具有更高的磁饱和和强度，又比金属系磁性液体具有更好的稳定性和耐腐蚀性，所以其仍是应用者所关注的磁性液体。在制备方法上，各国学者都在努力寻找一种既能缩短制备流程，又能提高主要参数指标制备磁性液体的新方法。目前已有不少科学家正在探索在常压条件下，利用等离子体手段，通过控制脉冲频率、反应温度、反应时间等在保证磁性液体状态的前提下缩短制备磁性液体的流程，提高产率，扩大应用。现在这方面的研究已成为国际上磁性液体研究领域的前沿研究课题。

1.2 磁性液体的制备方法

磁性液体是一种“固-液”相混胶体溶液，由纳米级磁性颗粒、载液和表面活性剂构成。根据磁性液体的组成，虽制备方法很多，但按磁性液体所含纳米级磁性颗粒的种类，大体可分为铁酸盐系、金属系、氮化铁系三类，下面将分别简要介绍磁性液体的制备方法。

1.2.1 铁酸盐系磁性液体的制备方法

这类磁性液体的磁性颗粒选用 Fe_3O_4 、 $\text{Y-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Co 、 Ni 、 Fe_2O_4 等，制备方法有粉碎法（球磨法）、化学共沉法和胶溶法等。

1. 粉碎法

该法为美国首创，它是将分散质和表面活性剂与载液装入球磨机，在球磨机进行长时间的研磨，一般为5~20周。粉碎后，通过离心分离除去未分散的粗大颗粒制得磁性液体。该法是1965年由Papell最先开发，制备方法简单，但没有

效率, 研磨时间长, 成本过高, 因而并没有得到推广^[42]。

2. 化学共沉法

化学共沉法是先将 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 以相同物质的量混合后, 将 NaOH 添加到 pH 为 11, 用共沉法合成 Fe_3O_4 。接着加入油酸钠溶液, 继续加热, 会在 Fe_3O_4 表面生成油酸的两分子吸附层, 分散于水溶液中。然后, 将 pH 降至 5.5 时, Fe_3O_4 的两分子吸附层变为单分子吸附层, 从水溶液分离沉降。对该单分子吸附层进行水洗, 除去钠盐后, 再将其适当地分散于溶剂中, 就制成了铁酸盐系磁性液体^[42,43]。这种方法比粉碎法效率高, 成本低, 目前仍被广泛采用。

3. 胶溶法

将 Fe^{+2} 和 Fe^{+3} 按物质的量比 1:2 混合后加氨水, 合成 Fe_3O_4 , 将该 Fe_3O_4 加入到含油酸煤油中煮沸时, Fe_3O_4 表面吸附油酸, 从水相向煤油相转移, 生成煤油基磁性液体。

不管是采用什么方法制备的铁酸盐系磁性液体, 其饱和磁化强度一般为 300~500Gs, 最高为 600Gs^[44~46], 但铁酸盐系磁性液体的稳定性比较好, 因此其不管是产量还是应用范围在国内外仍占统治地位。

1.2.2 金属系磁性液体的制备方法

1. CO 羰基热分解法

CO 羰基热分解法是利用热分解化学上不稳定的有机金属, 析出金属超微粒子并分散于载液中形成磁性液体。例如, 在甲苯中加入丙烯酸盐系的共聚物和 CO 羰基进行回流时, 通过 CO 羰基的分解, 生成 CO 磁性液体。

2. 真空蒸镀法

真空蒸镀法是在抽成真空的钟罩内, 将金属加热蒸发后急骤冷却形成金属超微粒子再吸附表面活性剂而形成磁性液体, 例如将含表面活性剂低挥发性溶剂装入旋转滚筒, 将滚筒内部抽成真空, 使金属 Fe 或 CO 蒸发时, 表面活性剂以蒸发金属吸附在滚筒表面, 生成金属磁性液体。该磁性液体磁饱和强度可达 1000Gs 以上, 远比铁酸盐磁性液体的磁饱和强度高, 但其稳定性差, 应用受到限制^[41]。

1.2.3 氮化铁系磁性液体的制备方法

氮化铁磁性液体比金属磁性液体具有更高的磁饱和强度、好的稳定性和耐腐

蚀性,是20世纪90年代问世的一种新型磁性液体功能材料。目前国内外制备氮化铁磁性液体大致有热分解法、等离子CVD法、化学气相沉积法、气相-液相反应法、等离子体活化法等,但这些制备方法多数比较传统、工艺过程复杂、制备流程冗长,阻碍着磁性液体的开发应用。美国专利^[47]提供的氮化铁磁性液体制备方法要经多次升温降温,工艺复杂,流程需要十几小时;日本采用气相-液相反应法^[48]制备氮化铁磁性液体,虽然磁饱和强度较高,是铁酸盐系磁性液体的5倍,但其制备工艺流程也是长达十几小时;日本中谷功等采用等离子CVD法^[49,50]制备的氮化铁磁性液体,磁性颗粒粒径分布较宽,磁饱和强度较低,制备工艺复杂,反应流程需要二十几小时;我国北京钢铁研究总院采用“热分解羰基金属”的方法,虽然制备出磁饱和强度接近国际参数,但流程需要三十多小时^[39],北京化工大学等单位采用的气相-液相反应法制备的氮化铁系磁性液体的工艺流程也需要十几小时^[51],我们目前采用的等离子体这种十分有效的分子活化手段,使反应流程缩短至2h左右,实验研究证明,通过调控等离子体放电参数、优化控制五羰基铁的热解温度,已经探索出制备氮化铁磁性液体新的制备方法^[52]。下面分别叙述氮化铁系磁性液体的制备方法。

1. 热分解法

热分解法是在含有表面活性剂的载液中添加羰基金属络合物 $[\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 或它们的混合物],置于带有加热装置的密闭容器内,经热分解制成纳米级铁、钴、镍或其合金颗粒,这些颗粒经表面活性剂包覆后,均匀、稳定地分散在载液中成为金属磁性液体。然后,将含有表面活性剂的载液放入热解炉内,用 NH_3 或 Ar 气将有机金属络合物载带到混合罐内,稀释后导入热解炉内,经热分解制成纳米级铁、钴、镍或其合金颗粒,这些颗粒经表面活性剂包覆后,均匀稳定地分散在载液中成为金属磁性液体。该法工艺简单、能耗低,可制得高饱和磁化强度的磁性液体,其缺点是制备流程冗长,所用的羰基金属组合物 $[\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 或它们的混合物]有一定的毒性,制备过程中会产生一定量的 CO ^[49,53,54],需要良好的通风措施。

2. 等离子 CVD 法

如图 1.4 所示,反应器由电极和内径为 140mm 的球形玻璃容器组成,容器的底部装有油(烷基萘)和表面活性剂,它可环绕电机旋转,通过电机上的喷嘴将 Ar 、 N_2 和 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 蒸气的混合气导入容器内作为动力,同时用真空泵排气,使容器内的压力保持在 100Pa。在氮等离子体作用下使 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 分子分解成 Fe 原子并与等离子体活化的氮反应,生成 Fe_xN 颗粒。容器旋转时,容器底部的液体沿容器内壁形成薄膜,反应生成的 Fe_xN 颗粒沉积其上并分散其内部被带到容器底部,同

时由底部提供新的液膜，约 20h 后获得高密度胶体，将该胶体在 Ar 气氛中于 240°C 边加热边搅拌 20min，然后将其置于甲苯内，添加丙酮使之絮凝，接着在磁场梯度下于沉淀池中沉淀。最后，分出丙酮，使胶体均匀分散在甲苯中形成甲基 Fe_xN 磁性液体^[55]。

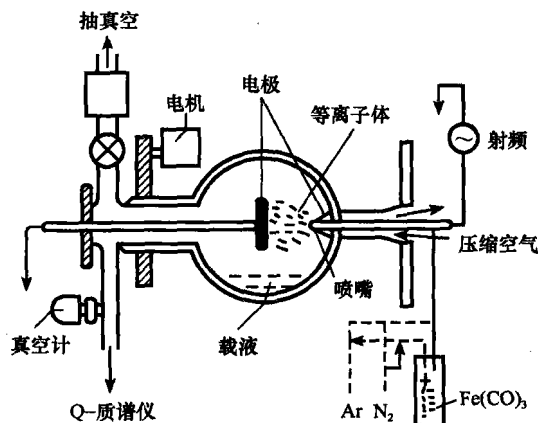


图 1.4 等离子 CVD 法装置

3. 气相-液相反应法

气相-液相反应的制备装置如图 1.5 所示，首先在添加了羰基铁和氨基表面活性剂的煤油溶液中导入氨气，生成氨基羰基铁的中间体。由于该流体的磁化很高，可期待今后广泛开展应用开发^[50]。用这种方法制备的煤油基氮化铁磁性液体的典型性质如表 1.2 所示。

表 1.2 磁性液体的特性

分 类	强磁体	饱和磁化强度/ $\times 10^{-4}T$	密度 / (g/mL)	黏度 /mPa·s
铁酸盐系	Fe_3O_4	380	1.39	25
金属系	CO	800	1.42	100
氮化铁系	$\epsilon-Fe_3N$	1720	1.59	210

4. 等离子体活化法

近几年来，气体放电产生等离子体的研究在国际上非常活跃，企业生产和科学技术的发展有利地促进了气体放电等离子体的研究，气体放电等离子体研究的新进展又促进了科学技术的飞速发展，为合成新的物质、新的材料提供了新工