



中国矿业大学博士学位论文出版基金资助

碳包覆铁及铁镍合金 纳米磁性液体的合成研究

TANBAOFU TIE JI TIENIEHEJIN NAMI CIXING YETI DE HECHENG YANJIU

刘同冈 著

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

中国矿业大学博士学位论文出版基金资助

碳包覆铁及铁镍合金 纳米磁性液体的合成研究

刘同冈 著

中国矿业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

碳包覆铁及铁镍合金纳米磁性液体的合成研究/刘同冈著. —徐州:中国矿业大学出版社,2008.11

ISBN 978 - 7 - 5646 - 0119 - 5

I. 碳… II. 刘… III. 纳米材料—铁磁流体—研究
IV. TM277

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 181052 号

书 名 碳包覆铁及铁镍合金纳米磁性液体的合成研究
著 者 刘同冈
责任编辑 杨传良
责任校对 周俊平 仓小金
出版发行 中国矿业大学出版社
(江苏省徐州市中国矿业大学内 邮编 221008)
网 址 <http://www.cumtp.com> **E-mail:** cumtpvip@cumtp.com
排 版 中国矿业大学出版社排版中心
印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司
经 销 新华书店
开 本 850×1168 1/32 **印张** 5.875 **字数** 150 千字
版次印次 2008 年 11 月第 1 版 2008 年 11 月第 1 次印刷
定 价 18.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

磁性液体是一种新型的纳米功能材料,它的诞生可以追溯到20世纪60年代,标志是由 S. Papell 和 R. Rosenswieg 等发表的相关论文和专利。此后,磁性液体在磁场中表现出的特性引起了许多研究者的兴趣,通过开展大量的创造性工作,使其在航天、电子、机械、能源、化工、仪表、环保、医疗等诸多领域都得到或即将得到广泛应用。国际上对磁性液体的制备、性能和应用的研究,已形成一种多学科交叉的特殊技术门类。

1977年,由别克尖斯基博士(Dr. B. M. Berkovsky)组织,在意大利的乌迪涅(Udine)召开了第一届磁性液体国际会议,此后每隔三年举办一届的磁性液体国际会议,逐渐成为各国磁性液体研究者交流的一个良好平台。著者有幸参加了2004年在巴西瓜鲁加(Guarujá)召开的第十届磁性液体国际会议。2001年,国内也在金属学会成立了磁性液体专业委员会,著者的导师杨志伊教授被推选为主任委员,同时确定每两年举行一次全国磁性液体研讨会。著者不仅参加了2007年在大连召开的第四届研讨会,还作为主要成员成功组织了2005年在中国矿业大学举行的第三届研讨会。通过这些学术交流,磁性液体技术的影响越来越大,逐步成为一个引人注目的研究领域。国内外参与此项研究的开发人员日益增多,投入的物力和财力也不断增加,这些都有力地促进了磁性液体技术的发展。

关于磁性液体技术的研究,主要可以分为以下几个方面的内容:磁性液体的制备及合成;磁性液体的性能研究;磁性液体的热质传递研究;磁性液体流变学;磁性液体的工程应用及磁性液体的

医学应用等。从最近发表的论文情况看,磁性液体在生物医学方面及微型器件制造方面的应用开发将是未来一个重要发展趋势,而性能更好的磁性液体的制备则一直是研究的热点。由于金属系磁性液体比铁酸盐系磁性液体具有更高的磁饱和强度,所以备受应用者关注。但是金属纳米微粒更易氧化变质,导致磁性能降低甚至消失,为此各国研究者都在努力探索寻找一种除表面活性剂以外的其他包覆手段(比如核—壳形粒子)来解决金属系纳米磁性粒子的氧化性问题。本书是在著者博士论文基础上撰写而成的,对碳包覆铁及铁镍合金纳米微粒磁性液体的合成进行了研究,主要研究内容包括:碳包覆金属纳米微粒的相关研究基础;制备碳包覆纳米微粒实验装置的研制;碳包覆铁及铁镍合金纳米微粒的制备及表征分析;碳包覆金属纳米微粒的形成机理分析;碳包覆铁及铁镍合金纳米微粒磁性液体的合成。在此,将其中的一些实验结果和获得的启发整理汇编成书,以期为同行和自己今后的工作提供借鉴和帮助。

本书是在导师杨志伊教授的悉心指导下完成的,著者从1998年攻读硕士研究生开始,就一直在杨老师的指导下从事磁性液体技术的研究,相继参与完成了国家自然科学基金项目“磁流体液体动密封中界面稳定性的研究”、江苏省高校高新技术产业化项目“纳米磁性液体应用技术研究”和国家863计划项目“特殊工况的润滑与防护纳米磁性液体的制备与应用”,负责完成了中国矿业大学青年科研基金项目“铁基合金纳米磁性液体的制备研究”。所完成的硕士论文“磁流体液体动密封结构的优化设计”被评为江苏省优秀硕士论文,博士论文“碳包覆铁及铁镍合金纳米磁性液体的合成研究”被评为江苏省优秀博士论文。导师渊博的专业学识、严谨的治学态度和无私的奉献精神,都成为我在研究工作中勇于探索和不断进取的动力,在此谨向导师致以深深的谢意!感谢所有关心、支持和帮助过我的各级领导、老师和同事;感谢家人多年来的

理解和大力支持；最后，还要特别感谢本书所引用文献的各位作者，他们的开创性研究和智慧结晶同样令人尊敬。

本书的出版得到了研究生院“中国矿业大学优秀博士论文出版基金”的资助，本书的研究工作得到了国家 863 计划项目(2002AA302608)和中国矿业大学青年科研基金项目(E200410)的资助，本课题的后续研究得到了国家自然科学基金项目(50802111)及江苏省自然科学基金项目(BK20080997)的资助，在此表示感谢！

金属磁性液体合成技术是磁性液体制备技术中的研究前沿，本书的论述和观点可能尚有不尽完善之处，敬请广大读者和同行予以批评指正。

著 者

2008 年 1 月

摘 要

纳米磁性液体兼有固体磁性材料的磁性与液体材料的流动性,是一种新型的液体功能材料。由于其在机械、电子、能源及医疗卫生等诸多领域中,特别是在近几年发展起来的微机电系统技术中都能够提供一些新颖的解决方案,因此愈来愈受到人们的关注与重视。磁性液体技术的研究涉及多个学科,其中磁性液体的制备是其应用的基础,本书对碳包覆铁和碳包覆铁镍合金纳米微粒磁性液体的制备进行了研究。

过渡金属能够提供比铁氧体更高的磁化强度,但由于其纳米微粒在空气中极易氧化变质,因此限制了它们作为磁载体用于磁性液体的合成之中。本书提出了在铁及铁镍合金纳米微粒表面包覆碳保护膜形成核-壳结构来防止其氧化的方法。

在对制备碳包覆纳米微粒的相关研究进行系统综述的基础上,根据蒸发冷凝法制备纳米粉体的原理,研制了一套改进的钨电极直流电弧法制备碳包覆金属纳米微粒的实验装置,在该装置中,通过直流电弧加热熔化蒸发金属原料,通过丙烯的催化裂解提供碳源,在金属纳米微粒表面包覆碳膜,最终经急速冷却后制得碳包覆铁和铁镍合金纳米磁性微粒。

采用酸洗加磁选的方法对制备的粉体产物进行了提纯,有效地去除了产物中包覆不完整的金属颗粒及各类碳杂质。采用TEM、XRD等测试手段对提纯后产物的核-壳结构、物相组成及粒度分布等进行了表征分析。研究了制备工艺参数(坩埚尺寸、电弧电流、电弧电压、反应室气压、反应气体/载气配比及流量等)对产物纯化回收率及颗粒粒度分布的影响。

根据碳包覆金属纳米微粒的结构形态,按照电弧的加热、原料的蒸发、颗粒的均匀成核、颗粒的生长及碳包覆膜的生成五个阶段,对碳包覆纳米微粒的整个形成过程进行了较为系统的理论分析。采用两步形成机制和双碳源模型探讨了碳包覆纳米金属微粒核—壳结构的形成机理。

根据碳包覆纳米微粒的表面性质,通过分散性实验,采用适量的复合型表面活性剂将其均匀分散到润滑油中,首次合成了碳包覆铁和碳包覆铁镍合金纳米微粒磁性液体。利用振动样品磁强计对碳包覆纳米微粒及其合成的磁性液体的磁性能进行了测试,对其表现出的超顺磁特性进行了理论分析,得到了磁性材料的单畴临界尺寸和超顺磁性临界尺寸。对磁性液体的稳定性进行了解析,获得了保持磁性液体在磁场中磁性颗粒稳定分散的条件。

最后对本书的主要研究结果和创新点进行了总结,并对将来拟进一步开展的工作进行了展望。

关键词:磁性液体;合成;铁;铁镍合金;碳包覆纳米微粒;表征;形成机理

Abstract

Magnetic fluids is a liquid function material that has both magnetic property of solid and fluidity of liquid. It has received more and more attentions in recent years because of novel solutions it had provided in engineering, energy, and medical field etc. The research of magnetic fluids' technology involves several subjects, in which the synthesis is the basis of its application. In this book, the synthesis of magnetic fluids containing carbon coated iron and iron nickel alloy nanoparticles has been studied.

Transition metals and their alloys have much higher saturation magnetization than magnetite, however, the oxidation of their nanoparticles had been an obstacle that hinders the application of these materials in magnetic fluids. In this book, the method of encapsulating transition metal nanoparticles into carbon membrane has been put forward to prevent the oxidation.

Brief review has been made on the development of preparing carbon coated metal nanoparticles. According to working principles of producing nanoparticles by evaporation-condensation method, and consulting the experimental set-up of previous works, a modified W-arc blown experimental device was established to prepare carbon coated Fe and Fe-Ni nanoparticles. C_3H_6 was introduced into the chamber atmosphere during arcing process to provide carbon sources of encapsulating the material particle. The modified W-arc blown device provides better con-

trol and improves both quantity and quality of the encapsulated products while lowering the carbonaceous.

The carbon coated nanoparticles have been purified with acid treatment and magnetic separation, and impurities such as unencapsulated particles and carbonaceous have been wiped off effectively. The structure, phase composition and size distribution etc. have been characterized by TEM and XRD. The influences of production parameters including crucible size, current of the arc discharge, voltage of the arc discharge, ratio of C_3H_6 to He, current of C_3H_6 and He, pressure of the chamber on recovery ratio after purification and size distribution of the particles have been studied.

The formation process of the carbon coated nanoparticles was analyzed via five steps, which are heating of the arc plasma, evaporation of the material, formation of cores uniformly, growth of the particle, and formation of the core-shell structure. The formation mechanism of core-shell structure of carbon coated particles was discussed by two steps formation and double carbon sources model.

The magnetic fluids containing carbon coated Fe and Fe-Ni nanoparticles were synthesized by complex surfactant according to the surface properties of the particles. The magnetic properties of the encapsulated particles and magnetic fluids were investigated by vibrating specimen magnetometer, and the magnetization curves show a lack of hysteresis, characteristic of superparamagnetic material. The boundaries of single domain and superparamagnetic property were obtained by theoretical analysis. Then the stabilization of magnetic fluids in magnetic field was

discussed, and the conditions of maintaining magnetic particles being dispersed in carrier liquid were achieved.

At last, the conclusions and main innovations of the book were summarized, and the research works to be continued were prospected.

Keywords: magnetic fluids; synthesis; iron; iron nickel alloy; carbon coated nanoparticle; preparation; characterization; formation mechanism

目 录

1 磁性液体技术概述	1
1.1 磁性液体的定义及其组成	1
1.2 磁性液体技术的发展概况	3
1.3 磁性液体的特性及其典型应用	5
1.3.1 磁性液体的特性	5
1.3.2 磁性液体的典型应用	7
1.4 磁性液体的制备方法简介	15
1.4.1 铁酸盐系磁性液体的制备方法	15
1.4.2 金属系磁性液体的制备方法	17
1.4.3 氮化铁系磁性液体的制备方法	18
1.5 金属系磁性液体制备技术的国内外研究现状	19
1.6 本书的题目来源及主要研究内容	21
1.6.1 本书的题目来源	21
1.6.2 本书的主要研究内容	22
1.7 本章小结	23
2 碳包覆金属纳米微粒制备的相关研究基础	24
2.1 纳米微粒的气相蒸发冷凝制备法概述	24
2.1.1 电阻加热法	25
2.1.2 高频感应加热法	27
2.1.3 激光束加热法	28
2.1.4 电子束加热法	29

2.1.5	等离子喷流加热法	30
2.1.6	直流电弧加热法	31
2.2	电弧法制备碳包覆纳米微粒的发展历程	32
2.3	过渡金属与碳作用后的产物类型	37
2.4	各元素与碳作用后的状态	40
2.5	材料性质对其包覆状态的影响	44
2.6	本章小结	45
3	制备碳包覆纳米微粒实验装置的研制	47
3.1	实验装置的总体结构	47
3.2	气路系统的设计	49
3.2.1	真空系统	49
3.2.2	气体配送供应系统	52
3.3	加热装置设计	52
3.3.1	电弧加热的基本原理	52
3.3.2	加热阴极的设计	54
3.3.3	阳极坍塌的设计	56
3.3.4	直流电弧电源	57
3.4	反应室和收集室设计	58
3.5	本章小结	60
4	碳包覆铁及铁镍合金纳米微粒的制备及表征分析	62
4.1	碳包覆铁及铁镍合金纳米微粒的制备	62
4.1.1	实验材料	62
4.1.2	实验步骤	64
4.1.3	实验条件	65
4.1.4	样品标号	65
4.2	碳包覆铁及铁镍合金纳米粉体的纯化	66

4.2.1	纯化过程	66
4.2.2	产物纯化效果的评价	70
4.3	碳包覆铁及铁镍合金纳米微粒的表征分析	70
4.3.1	碳包覆纳米微粒的结构分析	70
4.3.2	碳包覆纳米微粒的物相组成分析	71
4.4	制备工艺参数对产物的影响讨论	75
4.4.1	坩埚参数的影响	75
4.4.2	电弧电流的影响	77
4.4.3	电弧电压的影响	80
4.4.4	丙烯/氩气配比的影响	83
4.4.5	丙烯/氩气流量的影响	84
4.4.6	反应室内气压的影响	85
4.5	本章小结	87
5	碳包覆金属纳米微粒的形成机理分析	89
5.1	引言	89
5.2	电弧等离子的形成及加热	90
5.3	材料的蒸发	93
5.4	均匀成核	98
5.5	颗粒的生长	99
5.5.1	蒸气区的生长	102
5.5.2	非蒸气区的生长	103
5.6	碳包覆核-壳结构的形成	108
5.7	本章小结	111
6	碳包覆铁及铁镍合金纳米微粒磁性液体的合成	113
6.1	磁性液体的合成	113
6.1.1	实验步骤	113

6.1.2	载液的选择	114
6.1.3	颗粒的辅助分散手段	115
6.1.4	表面活性剂的选择	116
6.1.5	表面活性剂最佳使用量的确定	118
6.2	碳包覆金属纳米微粒及其磁性液体的磁性能测试	120
6.3	纳米微粒及磁性液体的超顺磁性分析	123
6.3.1	磁性材料的单畴临界尺寸	123
6.3.2	纳米颗粒的超顺磁性临界尺寸	126
6.4	磁性液体的稳定性解析	129
6.4.1	在外磁场作用下磁性液体的胶体稳定性	129
6.4.2	固体颗粒在重力场中抵抗沉淀的稳定性	131
6.4.3	偶极子对的磁场力引起的磁性集聚问题	132
6.4.4	磁性液体中的固体颗粒之间的范德华力	134
6.4.5	表面活性剂分子层的排斥力	135
6.4.6	悬浮颗粒的稳定分散条件讨论	137
6.5	本章小结	139
7	全书主要结论和展望	141
7.1	本书的主要研究结果	141
7.2	本书的主要创新之处	144
7.3	本研究工作的展望	144
	参考文献	146

Table of Contents

1 Introduction to magnetic fluids technology	1
1.1 The definition and composition of magnetic fluids	1
1.2 Development of magnetic fluids technology	3
1.3 Properties and applications of magnetic fluids	5
1.3.1 Properties of magnetic fluids	5
1.3.2 Typical applications of magnetic fluids	7
1.4 Introduction to methods of synthesizing magnetic fluids	15
1.4.1 Methods of synthesizing ferrite magnetic fluids	15
1.4.2 Methods of synthesizing metal magnetic fluids	17
1.4.3 Methods of synthesizing iron nitride magnetic fluids	18
1.5 Development of synthesizing metal magnetic fluids	19
1.6 Origin and main investigations of the thesis	21
1.6.1 Origin of the research topic	21
1.6.2 Main investigations of the book	22
1.7 Brief summary of the chapter	23
2 Research basis of producing carbon coated metal nanoparticles	24
2.1 Introduction of producing nanoparticles by gas evaporation- condensation method	24
2.1.1 Heating by resistance	25
2.1.2 Heating by high-frequency induction	27
2.1.3 Heating by laser beam	28

2.1.4	Heating by electron beam	29
2.1.5	Heating by plasma flame	30
2.1.6	Heating by DC arc	31
2.2	Development of producing carbon coated particles by arc discharge method	32
2.3	Product types of transition metals after reacting with carbon	37
2.4	State of various elements after reacting with carbon	40
2.5	Effect of material properties on encapsulation state	44
2.6	Brief summary of the chapter	45
3	Design of experimental set-up to produce carbon coated nanoparticles	47
3.1	Constitution of the experiment set-up	47
3.2	Design of gas flow system	49
3.2.1	Vacuum system	49
3.2.2	System of gas supply and distribution	52
3.3	Design of heating system	52
3.3.1	Working principle of heating by arc discharge	52
3.3.2	Design of cathode	54
3.3.3	Design of anode	56
3.3.4	DC power supply	57
3.4	Design of reaction and collection chambers	58
3.5	Brief summary of the chapter	60
4	Preparation and characterization of carbon coated metal nanoparticles	62
4.1	Preparation of carbon coated metal nanoparticles by modified	