

Ni-Fe 氧化物复合磁性纳米微粒及其磁性液体的磁化性质

韩芍娜

郑州工商学院公共基础课教学部, 郑州 451400

摘要 用共沉淀法制备了 Ni-Fe 氧化物复合磁性纳米微粒, 并采用 Massart 法合成了无表面活性剂的离子型磁性液体。用 X 射线衍射仪 (XRD)、X 射线能谱仪 (EDX)、X 射线光电子能谱仪 (XPS)、透射电子显微镜 (TEM) 分别对其微粒结构及粒径进行分析, 并用 HH-15 振动样品磁强计 (VSM) 测量了磁性微粒和磁性液体的磁化强度, 分别用 Langevin 理论和类气压缩模型对磁性液体磁化曲线进行拟合。实验结果表明, Langevin 理论曲线与实验曲线有较大偏差, 而类气压缩模拟的曲线与实验曲线拟合的较好, 且压缩参数 γ 随磁性液体体积分数的增大而增大。应用场致团聚效应解释了 $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性液体的磁化性质。

关键词 磁性液体; 磁化强度; 团聚体

磁性液体是由纳米量级 (10 nm 左右) 的磁性微粒分散在一定的基液中构成的胶体体系, 具有液体的流动性和固体的磁性, 可通过磁场调控其黏滞度、光学等物理性能, 是一种新型的功能型材料。磁性液体的可控性质主要取决于其磁特性^[1]。合成磁性液体的磁性纳米微粒通常为 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 CoFe_2O_4 等单相纳米微粒^[2], 采用复合磁性纳米微粒合成磁性液体还鲜见文献述及。

磁性纳米微粒由于范德瓦耳斯力和静磁作用存在着自发团聚趋势。为了防止微粒的自发团聚可通过在微粒表面包裹表面活性剂或者使微粒表面带电^[3]以阻止其微粒的自发团聚。

本研究采用使微粒表面带电的 Massart 法^[4]制备 Ni-Fe 氧化物复合磁性纳米微粒磁性液体, 测量纳米微粒及其磁性液体的磁化性质, 分别用 Langevin 理论和类气压缩模型^[5]对不同体积分数下的磁性液体进行拟合, 并从其微观结构上进行机理分析。

1 实验制备

本研究中磁性纳米微粒的制备步骤分为两步。首先, 将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.04 mol, 100 mL) 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.02 mol, 100 mL) 溶液充分混合, 再加入适当比例的 NaOH (0.35 mol, 500 mL) 溶液, 加热至沸腾。保持沸腾 1 min 后, 静置 2 h 使其自然冷却, 然后清洗, 去掉溶液中多余的离子, 直到 $\text{pH}=7$ 。经沉淀、干燥后得到前驱体。然后, 将上述前驱体倒入 $\text{FeCl}_2 \cdot$

$4\text{H}_2\text{O}$ 溶液中, 加热至沸腾, 保持沸腾 30 min, 自然冷却后再进行离心, 去掉多余水分。最后用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 进行处理, 用丙酮脱水、干燥后, 即得到所需的 Ni-Fe 氧化物复合磁性纳米微粒。

将制得的 Ni-Fe 氧化物复合磁性纳米微粒分散于一定浓度的 HNO_3 水溶液中, 以配制一定体积分数的磁性液体。本研究中首先配制体积分数为 2% 的母液, 然后进行逐次稀释, 得到体积分数 ϕ 分别为 0.6%、0.8%、1.0%、1.2% 的磁性液体进行测量。

通过 X 射线衍射仪 (XRD) 分析微粒的结构、X 射线能谱仪 (EDX) 分析微粒的成分、X 射线光电子能谱仪 (XPS) 定性和定量的分析微粒的成分, 通过透射电子显微镜 (TEM) 进行微粒形态观察和粒径分析, 用 HH-15 振动样品磁强计 (VSM) 测量了磁性微粒和磁性液体的磁化曲线。

2 实验结果

2.1 XRD、EDX、XPS 分析

分别用 X 射线衍射仪、能量色散型 X 射线荧光光谱仪、X 射线光电子能谱仪对共沉淀制得的 $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合磁性纳米微粒结构成分进行分析, 获得 XRD 衍射谱 (图 1)、EDX 图谱 (图 2) 以及定量测量结果 (表 1)、XPS 图谱 (图 3) 以及根据结合能得到的定性分析结果 (表 2)。

经 XRD 分析, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒衍射峰比较清楚, 而 Ni_2O_3 微粒衍射峰不清楚。经 EDX 分析, 样品中有 Ni 和 Fe 元素, 且二者

收稿日期: 2015-09-23; 修回日期: 2015-12-16

作者简介: 韩芍娜, 讲师, 研究方向为磁性液体的制备及物理性质, 电子信箱: xiaoshao_han@163.com

引用格式: 韩芍娜. Ni-Fe 氧化物复合磁性纳米微粒及其磁性液体的磁化性质[J]. 科技导报, 2016, 34(18): 89-93; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2016.18.010

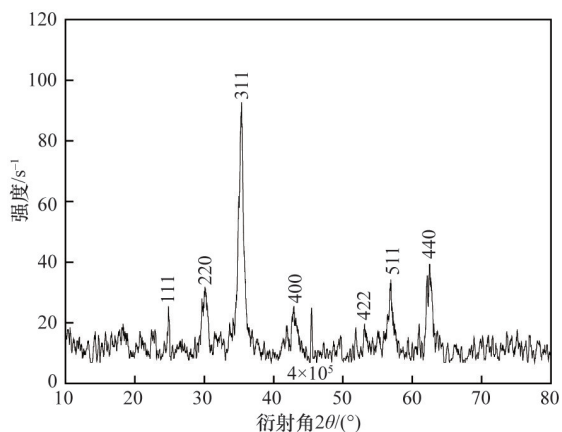


图1 XRD衍射谱

Fig. 1 XRD diffraction

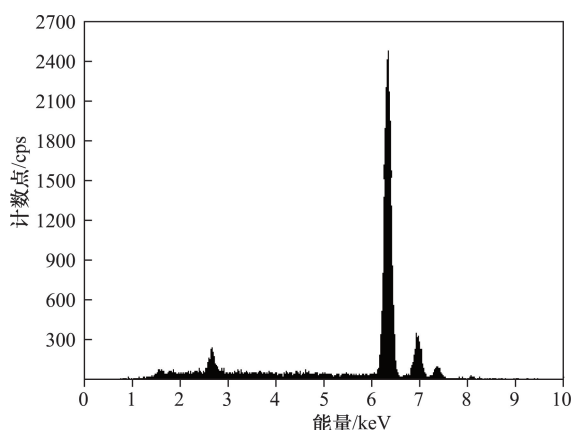


图2 EDX图谱

Fig. 2 EDX spectrum

表1 Ni₂O₃/γ-Fe₂O₃复合纳米微粒EDX分析结果

Table 1 EDX analysis results of Ni₂O₃/γ-Fe₂O₃ composite nanoparticles

元素	K比	ZAF修正值	质量比/%	原子比/%
Ni	0.07550	0.9022	8.3230	7.9494
Fe	0.92450	1.0030	91.6770	92.0506

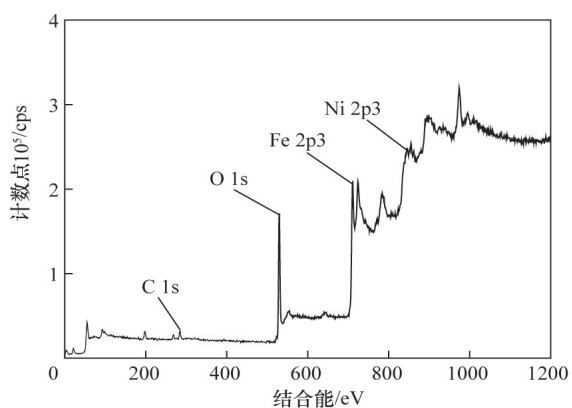


图3 XPS图谱

Fig. 3 XPS spectrum

表2 Ni₂O₃/γ-Fe₂O₃复合纳米微粒结合能
Table 2 Ni₂O₃/γ-Fe₂O₃ composite nanoparticle binding energy

		结合能/eV		
		Ni 2p3	Fe 2p3	O 1s
实验值		855.79	711.05	530.63
标准值	Ni ₂ O ₃	855.51	—	531.50
	γ-Fe ₂ O ₃	—	710.80	530.20

原子比为8:92,从XPS定性分析,测得样品中Ni元素与Ni₂O₃中的Ni元素化学结合能数据以及Fe元素与γ-Fe₂O₃中的Fe元素的化学结合能一致,XPS测得的成分中,总有吸附氧的存在,所以不能准确地判别O元素的成分比,但是Fe、Ni元素之间的比例应该是一定的。根据XRD、EDX、XPS的综合分析可以确定,实验所制备的Ni-Fe氧化物复合磁性纳米微粒样品是Ni₂O₃/γ-Fe₂O₃纳米微粒。由文献[5]可知,此种纳米微粒为Ni₂O₃形成于γ-Fe₂O₃外部的心、壳结构纳米微粒。

2.2 粒径分析

TEM图像表明,Ni₂O₃/γ-Fe₂O₃复合磁性纳米微粒基本上为球形,如图4所示。

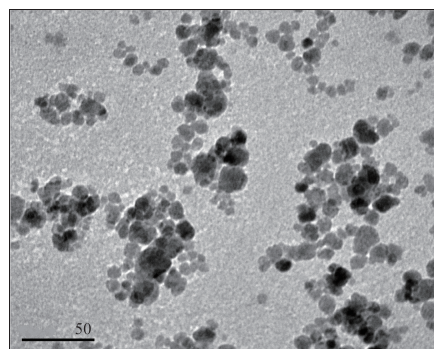


图4 典型的TEM图像

Fig. 4 Typical TEM image

根据对磁性液体中微粒的粒径分布研究^[6],共沉淀法制备的微粒粒径分布通常满足对数正态分布:

$$\frac{d\phi}{d \ln x} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g} \exp\left[-\frac{(\ln x - \ln x_g)^2}{2 \ln^2 \sigma_g}\right] \quad (1)$$

式中, x 为纳米微粒的直径, x_g 为粒径的几何平均值, $d\phi = dN/N$ 为粒径的对数分布在 $\ln x$ 到 $\ln x + d \ln x$ 范围内的粒子数占总例子数的百分比, σ_g 为粒径分布的几何标准偏差。

从Ni₂O₃/γ-Fe₂O₃微粒的TEM照片统计分析后,得出Ni₂O₃/γ-Fe₂O₃微粒的粒径分布如图5所示,其粒径的几何平均值,即微粒体系中最可几粒径为7.90 nm,粒径分布函数式为:

$$f(x) = \frac{1.13}{x} \exp[-4.03(\ln x - 2.07)^2] \quad (2)$$

实验测得粒径数据及理论曲线如图5所示。

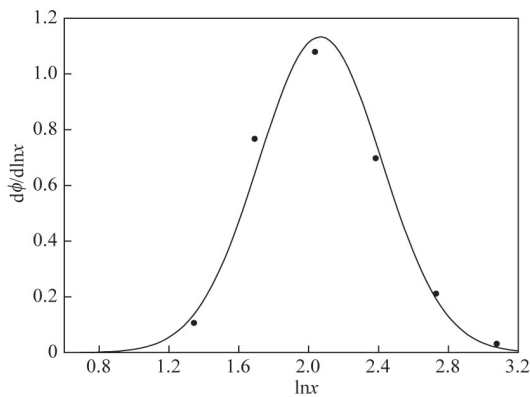


图5 粒径分布

Fig. 5 Chart of particle size distribution

2.3 密度测量

由EDX分析可知, $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合磁性纳米微粒中的Ni、Fe原子比为8:92,因此可视为 Ni_2O_3 与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为8:92。 $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合磁性纳米微粒的平均密度 ρ_p 为

$$\rho_p = (8\rho_{\text{Ni}} + 92\rho_{\text{Fe}})/100 \quad (3)$$

式中, ρ_{Ni} 为 Ni_2O_3 的密度, $4.83 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; ρ_{Fe} 为 Fe_2O_3 的密度, $5.24 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。通过式(3)可计算出 $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合磁性纳米微粒的平均密度为 $5.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

用密度瓶法测量的磁性液体的密度结果见表3。

表3 不同体积分数的 $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性液体密度测量结果 (18°C, 1 atm)

Table 3 Density measurements of $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ferrofluids (18°C, 1 atm)

$\phi_v/\%$	密度 $\rho /(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
0.6	1.020
0.8	1.026
1.0	1.034
1.2	1.042

2.4 磁化强度测量

在实验中,质量较体积容易精确测量,因此实验中一般先直接测量比磁化强度 σ (单位质量的磁矩)再计算 M (单位体积的磁矩),即

$$M = \sigma\rho \quad (4)$$

式中, ρ 为物质的密度, $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒及其不同体积分数的磁性液体的磁化曲线测量结果如图6、图7所示。

铁磁物质从实验上归纳出来趋近饱和定律的一般表达式为:

$$M(B) = M_s(1 - a/B) \quad (5)$$

式中, α 为与温度有关的常数; M_s 为磁性物质饱和磁化强度。

根据高场下 $M_s \sim 1/B$ 的关系,外推出 $1/B=0$ 直线的截距便是 M_s 的值,可得出 $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合磁性纳米微粒的饱和磁

化强度 M_s 为 $297 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ 。用相同的方法可以测出体积分数为0.6%、0.8%、1.0%、1.2%磁性液体的饱和磁化强度,其值列于表4中。

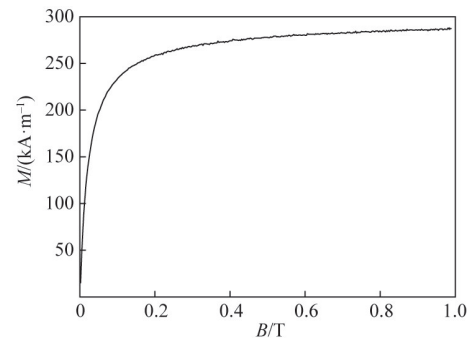


图6 磁性微粒的磁化曲线

Fig. 6 Magnetization curve of magnetic particles

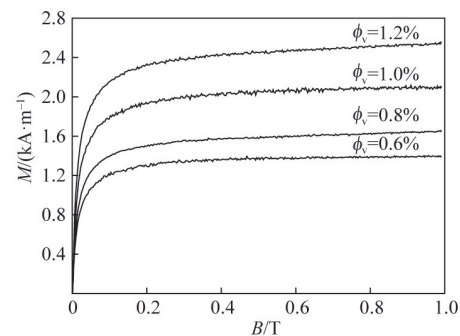


图7 不同体积分数的磁性液体的磁化曲线

Fig. 7 Magnetization curves of ferrofluids with different volume fractions

表4 $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性液体的饱和磁化强度

Table 4 Saturation magnetizations of $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ferrofluids

$\phi_v/\%$	$M_{r,s} /(\text{kA}\cdot\text{m}^{-1})$	$\phi_v \cdot M_{r,s} /(\text{kA}\cdot\text{m}^{-1})$
0.6	1.44	1.78
0.8	1.76	2.38
1.0	2.12	2.97
1.2	2.70	3.56

3 讨论

忽略微粒间的相互作用,磁性液体的磁化曲线可以用Langevin理论进行模拟描述。如果取微粒粒径相同且为 d ,则磁性液体的磁化强度为

$$M = M_{r,s}(\coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha}) \quad (6)$$

式中, $M_{r,s}$ 为磁性液体的饱和磁化强度, $L(\alpha) = \coth(\alpha) - 1/\alpha$ 为Langevin函数, $\alpha = mB/kT$ 为Langevin参数, B 为磁场强度, k 为Boltzmann常数, T 为绝对温度。

考虑到磁性液体中微粒的场致团聚效应对磁化强度的影响,磁性液体的磁化强度可用类气压缩模型描述^[7]。在这

个模型中,磁化强度可表示为:

$$M = M_{r,s}(\coth(\alpha) - \frac{1 + \ln(\phi_H/\phi_V)}{\alpha}) \quad (7)$$

式中, ϕ_H 为与场有关的团聚体微粒体积分,可表示为 $\phi_H = (0.638 - \phi_V)\tanh(\gamma(\phi_V\alpha)^2) + \phi_V$; γ 为压缩参数,表示磁性液体中磁性纳米微粒的场致团聚效应对体系的磁化强度产生的影响,其值的选取与磁性微粒的团聚程度有关,当 $\gamma=0$ 时,式(7)则为式(6)。

由 Langevin 理论拟合的磁化曲线与采用最佳 γ 值拟合的类气压缩模型磁化曲线如图 8 所示。从图 8 可以看出,在低场下 ($B < 0.15$ T), $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性液体的实验数据与 Langevin 理论吻合较好,但在高场下 ($B > 0.15$ T) 的实验数据与 Langevin 理论模拟的曲线偏离较大。另外,不考虑相互作用的磁性液体与其中的纳米微粒的饱和磁化强度关系可以表示为^[8]:

$$M_{r,s} = \phi_V M_{p,s} \quad (8)$$

式中, $M_{r,s}$ 为磁性液体中纳米微粒的饱和磁化强度, $M_{p,s}$ 为粉末饱和磁化强度。

通过式(8)可以计算出磁性液体的饱和强度的理论值,如表 4 所示。可以看出,实验测得的 $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性液体的饱和磁化强度的 $M_{r,s}$ 小于理论值 $\phi_V \cdot M_{p,s}$ 。由此可知,实测的 $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性液体不但较 Langevin 体系难以磁化,而且磁性液体中微粒间相互作用对表观饱和磁化强度也可能产生影响。

$\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合磁性纳米微粒可视为单畴的磁性纳米微粒,根据 $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米微粒的粒径分布函数(1)式,可得到其平均磁矩为:

$$\langle m \rangle = \frac{\pi}{6} M_s \int_0^\infty x^3 f(x) dx = 1.68 \times 10^{-19} (\text{A} \cdot \text{m}^2)$$

单畴磁性颗粒的相互作用可视为磁偶极子相互作用。磁矩首尾相连的 i, j 两颗粒的磁偶极子相互作用能的表达式为^[9]:

$$E = (\mu_0 m_i m_j / 4\pi r_{ij}^3) [\cos(\theta_i - \theta_j) - 3 \cos \theta_i \cos \theta_j] \quad (9)$$

式中, m 为微粒的磁矩, r_{ij} 为微粒中心间的距离, θ_i, θ_j 为磁矩与微粒中心连线的夹角。

当 $\theta_i = \theta_j = 0$ 时,用式(9)计算出 2 个首尾相连 ($r_{ij} = d = 7.90$ nm) $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 偶极子微粒 ($\langle m \rangle = 1.68 \times 10^{-19} \text{A} \cdot \text{m}^2$) 相互作用能为 1.14×10^{-20} J, 而室温下 ($T = 300$ K) 的热能 ($k_B T$) 约为 4.14×10^{-21} J。从磁偶极子相互作用能可知, $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米微粒偶极子颗粒的最大相互作用能远大于热能,由此可推出, $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒构成的磁性液体中胶体微粒可能形成团聚体^[10-11]。无外磁场作用时,由于热效应,微粒磁矩随机取向,因此磁化强度为 0。当施加磁场作用后,微粒磁矩与磁场产生相互作用势^[12]:

$$U_{m-H} = -\mu_0 m \cdot H \quad (10)$$

式中, μ_0 为真空磁导率; m 为微粒的磁矩; H 为磁场强度。

于是,微粒磁矩趋向磁场方向,从而呈现表观磁化强度。同时,微粒间的有效磁矩吸引作用增加^[13],从而出现场致

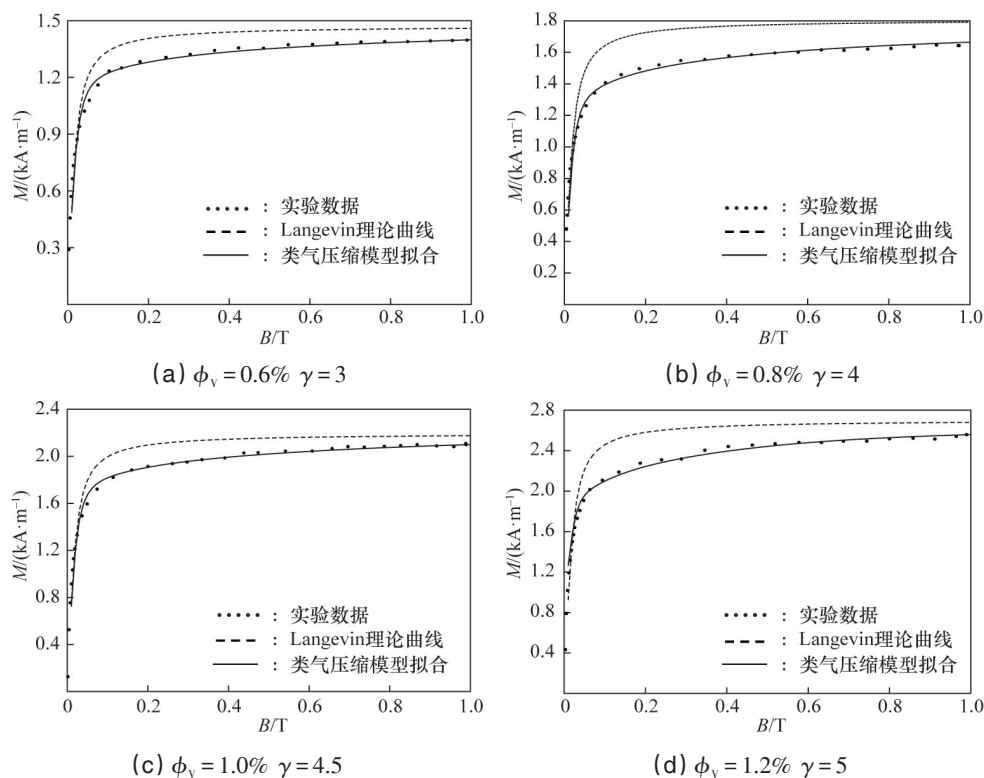


图 8 磁性液体实测磁化曲线与理论曲线的比较

Fig. 8 Comparisons of measured magnetization curve of ferrofluids with theoretical curve

团聚体,团聚体中,两微粒磁矩最初为非首、尾相连, $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒的磁性主要来自于心部的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,而表层的 Ni_2O_3 的可能产生钉扎作用^[14],形成了额外的磁各向异性能,以致 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 心部磁矩较难转动,从而造成实际的磁性液体较无相互作用的磁性液体难磁化,于是在实测的高场下趋饱和和磁化强度低于无相互作用的Langevin理论的结果。因此,忽略微粒相互作用的Langevin理论模拟的曲线在高场下与实验数据点有较大偏差,而考虑微粒相互作用的类气压缩模型模拟的曲线与实验数据点吻合较好,并且压缩参数 γ 随着磁性液体体积分数的增大而增大,即在磁性液体中,场致团聚效应将随着磁性液体中微粒体积分数的增大而增强。

4 结论

实验制备的 $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合磁性纳米磁性微粒是强磁性微粒,磁化强度为 $297 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$,TEM图像表明, $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合磁性纳米微粒基本上为球形,最可几粒径约为 7.90 nm 。此种复合磁性纳米微粒适用于Massart法合成磁性液体。通过类气压缩模型对实测的磁性液体磁化曲线进行拟合,揭示了 $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合磁性纳米微粒在磁化的过程中将形成场致团聚体,使其背离无相互作用的Langevin理论曲线,而类气压缩模型可以很好地反映具有磁相互作用的实际磁性液体的磁化性质。在此 $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性液体中,随着微粒体积分数的增大压缩参数 γ 也在随之增大,表明体积分数越大,磁性液体就越难磁化。

参考文献 (References)

- [1] Odenbach S. Ferrofluids—magnetically controlled suspensions[J]. Colloids Surfaces A, 2003, 217(1-3): 171-178.
- [2] Sousa M H, Tourinho F A, Depeyrot J, et al. New electric double-layered magnetic fluids based on copper, nickel, and zinc ferrite nanostruc-

ture[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(6): 1168-1175.

- [3] Farauo J, Andreu J S, Camacho J. Understanding diluted dispersions of superparamagnetic particles under strong magnetic fields: A review of concepts, theory and simulations[J]. Soft Matter, 2013, 9(5): 6654-6664.
- [4] Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1981, 17(2): 1247-1248.
- [5] Zhang Q M, Li J, Lin Y Q, et al. The preparation and characterization of Ni-Fe bixide composite nanoparticles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 508(2): 396-399.
- [6] Popplewell J, Sakhnini L. The dependence of the physical and magnetic properties of magnetic fluids on particle size[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1995, 149(1): 72-78.
- [7] Li J, Huang Y, Liu X D, et al. Effect of aggregates on the magnetization property of ferrofluids: A model of gaslike compression[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2007, 8(6): 448-454.
- [8] Huke B, Lücke M. Magnetic properties of colloidal suspensions of interacting magnetic particles[J]. Reports on Progress in Physics, 2004, 67(2): 1731-1768.
- [9] Taketomi S, Drew R V, Shull R D. Peculiar magnetic aftereffect of highly diluted frozen magnetic fluids[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 307(1): 77-84.
- [10] Camp P J, Patey G N. Structure and scattering in colloidal ferrofluids [J]. Physical Review E, 2000, 62(4): 5403-5408.
- [11] Xu C, Ma Y Q, Hui P M, et al. Microstructures in strongly interacting dipolar fluids[J]. Chinese Physics Letters, 2005, 22(2): 485-488.
- [12] Satoh A, Sakuda Y. Rheology and orientational distributions of rodlike with magnetic moment normal to the particle axis for semi-dense dispersions (analysis by means of mean field approximation)[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 308(2): 532-541.
- [13] Li J, Li D C. The bidispersed model system and binary system for ferrofluids[J]. Physics International, 2012, 3(1): 28-43.
- [14] Blanco-Mantecón M, O-Grady K. Interaction and size effects in magnetic nanoparticles[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 296(2): 124-133.

Magnetism of ferrofluids based on Ni-Fe oxide composite magnetic nanoparticles

HAN Shaona

Department of Common Required Courses, Zhengzhou Technology and Business College, Zhengzhou 451400, China.

Abstract Ni-Fe oxide composite magnetic nanoparticles prepared by chemical co-precipitation method are introduced and ionic ferrofluids without surface-active agent is made by Massart method. The microstructure and grain size are analyzed through XRD, EDX, XPS and TEM, and the magnetization vs. magnetic field is measured by vibrating sample magnetometer (VSM, HH-15). The magnetizing curves have been fitted by using Langevin theory and gas-like compression model, respectively. The results indicate that there is an obvious deviation between Langevin theory and experimental data while the gas-like compression model can fit well, and that the compression parameter γ increases with the increasing ferrofluids volume fraction. The magnetization behaviors of $\text{Ni}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ferrofluids can be well illustrated by the field induced aggregation effect.

Keywords ferrofluids; magnetization; aggregations

(编辑 傅雪)