

CoFe₂O₄ 磁性液体冰冻前后的磁性

白浪¹, 于娟²

1. 攀枝花学院材料工程学院, 四川攀枝花 617000

2. 攀枝花学院电气信息工程学院, 四川攀枝花 617000

摘要 介绍了 Massart 法制备 CoFe₂O₄ 磁性液体的方法。用 X 射线衍射仪、透射电子显微镜测量 CoFe₂O₄ 微粒的结构、粒径, 表明微粒粒径呈对数正态分布, 平均粒径为 12.76nm, 平均晶粒粒径为 11.15nm。利用振动样品磁强计, 在室温下测量 CoFe₂O₄ 微粒的磁化曲线和体积分数为 1%、1.2%、1.5% 的磁性液体冰冻前后的磁化曲线。结果表明, 磁性液体饱和磁化强度明显小于等量磁性微粒的饱和磁化强度 $\phi_s M_{ps}$, 冰冻后磁性液体的饱和磁化强度大于冰冻前磁性液体的饱和磁化强度。其原因是, 磁性液体中存在块状、链状、环状团聚体, 其中块状和环状团聚体导致饱和磁化强度降低; 在磁性液体冰冻过程中, 由于水分子的作用环状团聚体破裂成链, 使压缩参数 γ 变大, 导致冰冻后磁性液体饱和磁化强度增大。

关键词 CoFe₂O₄ 磁性液体; 磁化强度; 冰冻; 团聚体

中图分类号 O414

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)17-0054-04

CoFe₂O₄ Ferrofluids' Magnetization Before and After Frozen

BAI Lang¹, YU Juan²

1. School of Material Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan Province, China

2. School of Electric and Information Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan Province, China

Abstract The preparation of CoFe₂O₄ ferrofluids by Massart's method is discussed in this paper. The structure and the shape of CoFe₂O₄ nanoparticles are characterized by X-ray diffraction and transmission electron microscopy, respectively, and the results show that the particles' size follows a logarithmic normal distribution, with the average diameter of 12.76nm and the crystal particle's average diameter is 11.15nm. The magnetization curve of CoFe₂O₄ particles is determined at room temperature by VSM, with the saturation magnetization of CoFe₂O₄ particles of 217.50kA/m. The magnetization curves of ferrofluids with volume fractions of 1%, 1.2% and 1.5% are determined at room temperature by VSM. It is found that the saturation magnetization of ferrofluids is significantly less than particle's saturation magnetization $\phi_s M_{ps}$, because of bulk aggregations, chain-like aggregations and ring-like aggregations in ferrofluids at the same time. The bulk aggregations and the ring-like aggregations reduce the saturation magnetization of ferrofluids. The saturation magnetization of ferrofluids after frozen is greater than that before frozen, as the ring-like aggregations are broken by H₂O molecule's interaction during the frozen process, which increases the parameter γ and the saturation magnetization of ferrofluids after frozen.

Keywords CoFe₂O₄ ferrofluids; magnetization; frozen; aggregate

磁性液体是由纳米量级(10nm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,是一种新型的功能型材料。由于静磁相互作用和纳米微粒的自发聚集作用,磁性纳米微粒会出现团聚并产生沉降。为防止团聚,在制备磁性液体时通常在微粒表面包裹一层表面活性剂或者使微粒表面带电荷,前者称为包裹表面活性剂型磁性液体,后者称为离子型磁性液体。根据带电荷的

机理不同,离子型磁性液体的制备方法可分为自形成法^[1]和 Massart 法^[2]。本研究利用 Massart 法制备磁性液体,该方法将 H⁺吸附到磁性纳米微粒的表面,通过产生静电排斥效果以阻碍微粒的团聚^[3-5]。无外场作用时,磁性纳米微粒在基液中做无规则的布朗运动;在外场的作用下,磁性纳米微粒将会沿磁场方向形成微粒链,从而使磁性液体的黏滞性、光学性质等一系列物理性质发生变化,磁性液体的这种场致效应已引

收稿日期: 2010-03-10;修回日期: 2010-07-26

作者简介: 白浪, 硕士, 研究方向为磁性纳米材料, 电子信箱: bailang198183@yahoo.cn

起了许多研究者的兴趣。磁性液体的场致物理效应源于微观结构的场致变化,而这种变化又取决于微粒之间的相互作用,其中磁相互作用尤其重要,场致效应与其本身的磁学性质直接相关,研究其磁性具有十分重要的意义。

目前,对磁性液体磁性研究的成果较多,但冰冻处理对磁性液体磁性的影响研究较少。本研究探讨体积分数 ϕ_V 分别为 1.0%、1.2%、1.5% 的 CoFe_2O_4 磁性液体在冰冻处理前后的磁化性质,分析冰冻对磁性液体微观结构的作用。

1 实验部分

Massart 法磁性液体的制备分为两步。

1) 采用化学共沉淀法制备 CoFe_2O_4 纳米微粒。将 FeCl_3 溶液、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液按 2:1 的物质的量之比充分混合,加入适当比例的 NaOH 溶液,加热至沸腾。保持沸腾 1min 后,静置,使其自然冷却至室温,将沉淀物用去离子水清洗至 pH 值为 7.0,将所得产物加到 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中进行表面处理,保持沸腾 30min,即得实验所需 CoFe_2O_4 纳米微粒。

2) 将所得 CoFe_2O_4 纳米微粒分散于一定浓度的 HNO_3 水溶液中,振荡摇匀,可配制一定体积分数的 Massart 法 CoFe_2O_4 磁性液体。以体积分数 2% 的磁性液体作为母液进行稀释,制得体积分数分别为 1.0%、1.2%、1.5% 的磁性液体各 30mL 作为冰冻前样品。从冰冻前样品中各取 10mL,置于 -10°C 的冷藏室冰冻至完全结冰,24h 后取出,解冻至室温,此时样品命名为冰冻后样品。

用 XD-3 型粉末衍射仪 (XRD) 对所制备的纳米微粒进行结构分析;用 JEM-100CX2 型透射电子显微镜 (TEM) 观察样品的形貌,并进行粒度分析;用 HH-5 型振动样品磁强计 (VSM) 测量 CoFe_2O_4 纳米微粒,以及冰冻前样品、冰冻后样品的磁化曲线。

2 实验结果

2.1 X-射线衍射测量

实验制备的 CoFe_2O_4 纳米微粒的 XRD 图谱见图 1。可以看出,衍射峰较宽,表明微粒尺寸较小。通过 XRD 的分析,可以断定实验所得的纳米微粒是 CoFe_2O_4 。取 (311) 晶面衍射峰,根据 Scherrer 公式^[6]计算微粒的平均晶粒粒径:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

式中, λ 为 X 射线的波长 (实验采用 Cu 靶 $\lambda=0.15408\text{nm}$), β 为衍射峰的半峰宽, θ 为衍射角, k 为峰形因子,一般可取 0.89^[7]。通过计算得到 CoFe_2O_4 纳米微粒的平均晶粒粒径为 11.15nm。

2.2 TEM 测量

实验制备的 CoFe_2O_4 纳米微粒的 TEM 图谱见图 2。可以看出, CoFe_2O_4 微粒基本上为球形。从 CoFe_2O_4 微粒的 TEM 照片统计分析后,得出 CoFe_2O_4 微粒的粒径分布函数为

$$f(x) = \frac{1.14}{x} \exp[-4.06(\ln x - 2.55)^2] \quad (2)$$

其平均粒径为 12.76nm, 粒径呈对数正态分布。

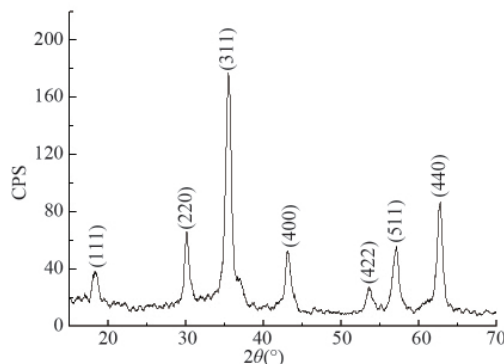


图 1 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction spectra

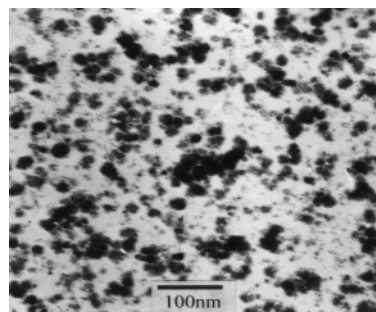


图 2 TEM 图谱

Fig. 2 TEM photography

2.3 磁化曲线

实验测得 CoFe_2O_4 纳米微粒和体积分数分别为 1.0%、1.2%、1.5% 的 CoFe_2O_4 Massart 法磁性液体磁化曲线如图 3 所示。

高场室温时,超顺磁性物质的磁化强度趋于饱和,其磁化强度和外场的关系为^[8]

$$M(B) = M_s \left(1 - \frac{1}{aB} \right) \quad (3)$$

式中, $a = m/kT$, m 为微粒的平均磁矩, k 为玻尔兹曼常数, M_s 为饱和磁化强度。可知, M_s 和 a 均为常数,则 M 与 $1/B$ 呈线性关系。用外推法做出 M 与 $1/B$ 的关系图,曲线与纵坐标的交点即为饱和磁化强度。求得 CoFe_2O_4 纳米微粒和各个 CoFe_2O_4 磁性液体样品冰冻前后的磁化数据见表 1。

表 1 CoFe_2O_4 磁性液体冰冻前后的磁化数据
Table 1 Magnetization data of CoFe_2O_4 ferrofluids before and after frozen

ϕ_V	冰冻前	冰冻后	冰冻前 γ	冰冻后 γ	$\phi_V M_{fs}$ $/(kA \cdot m^{-1})$	$(M_{fs}' -$
	M_{fs} $/(kA \cdot m^{-1})$	M_{fs} $/(kA \cdot m^{-1})$				$M_{fs})/M_{fs}$ $\times 100$
1.0%	1.50	1.56	16	18	2.18	4.00
1.2%	1.83	1.87	13	15	2.61	2.19
1.5%	2.38	2.50	10	12	3.26	5.04

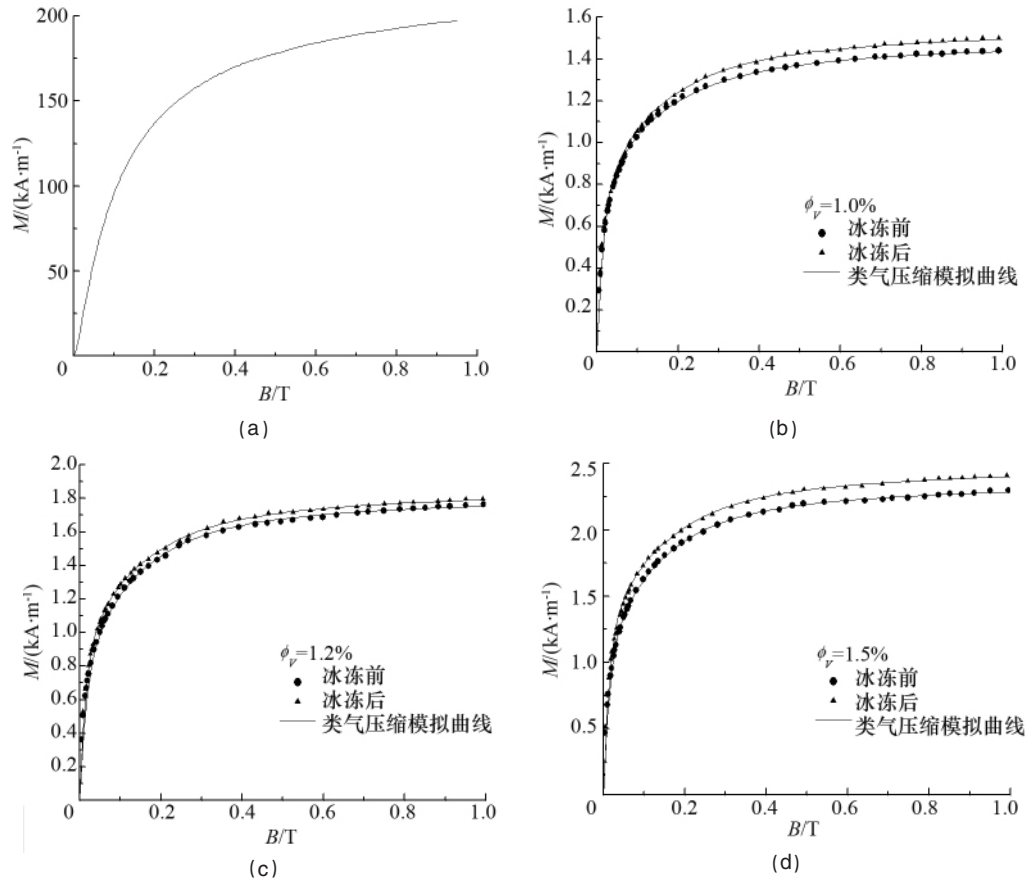


图3 CoFe₂O₄ 纳米微粒磁化曲线 (a), $\phi_v=1\%$ (b), $\phi_v=1.2\%$ (c) 和 $\phi_v=1.5\%$ (d) 的 CoFe₂O₄ 磁性液体冰冻前后的磁化曲线

Fig. 3 Magnetization curve of CoFe₂O₄ nanoparticles (a), $\phi_v=1\%$ (b), $\phi_v=1.2\%$ (c) and $\phi_v=1.5\%$ (d) CoFe₂O₄ ferrofluids' magnetization curves both before and after frozen

3 分析和讨论

忽略微粒间的相互作用，磁性液体的磁化曲线可用 Langevin 理论进行模拟。设微粒粒径相同，均为 d ，则 Langevin 磁化强度表达式为

$$M = M_s L(\alpha) \quad (4)$$

其中， M_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 为磁感应强度， k 为 Boltzmann 常数， T 为绝对温度。实际的磁性液体的磁性微粒存在相互作用，为了计算磁性液体中微粒的团聚效应，提出一个类气压缩模型^[9]，在这个模型中，磁化强度可表示为

$$M = M_s \left(\coth(\alpha) - \frac{1 + \ln(\phi_H/\phi_v)}{\alpha} \right) \quad (5)$$

式中， ϕ_H 是外场下形成的微粒链导致局域体积分数变化，可表示为 $\phi_H = (0.638 - \phi_v) \tanh(\gamma(\phi_v \alpha)^2) + \phi_v$ ， γ 为压缩参数，与微粒间相互作用、体积分数等因素有关，反映了微粒团聚程度对磁化过程的影响。全同球形微粒的最大堆砌分数为 0.638，式 (5) 适应于任意体积分数的磁性液体。

图 3 是类气压缩模型对体积分数为 1.0%、1.2%、1.5% 的 3 种 CoFe₂O₄ 磁性液体冰冻前后磁化曲线的模拟，发现考虑微粒相互作用的类气压缩模型与实验数据吻合得很好。可以看

出，冰冻处理前后的 CoFe₂O₄ 磁性液体的饱和磁化强度都随着体积分数的增大而逐渐增大，而 γ 随着体积分数的增大而减小，这说明随体积分数的增大，磁性液体越易磁化。冰冻后的 CoFe₂O₄ 磁性液体饱和磁化强度大于冰冻前的 CoFe₂O₄ 磁性液体饱和磁化强度， γ 值也大于冰冻前的 (表 1)。理论上， $M_s = \phi_v M_{ps}$ ^[10]，式中 M_s 为磁性液体的饱和磁化强度， M_{ps} 为纳米微粒的饱和磁化强度，测得为 217.50 kA/m。从表 1 可以看出，每种体积分数的 CoFe₂O₄ 磁性液体的饱和磁化强度 M_s 都小于 $\phi_v M_{ps}$ 。

实验和模拟结果表明，在磁性液体中存在块状团聚体和一些自组装的环状或者链状团聚体^[11-12]。块状团聚体内微粒磁矩上下反平行排列，环状或者链状团聚体中微粒磁矩首尾相接，均能稳定的存在，在磁性液体中，3 种团聚体是共存的。磁性液体在磁化过程中，块状团聚体中由于相互作用，微粒磁矩不能全部偏向外场方向，会导致饱和磁化强度降低。链状团聚体磁矩首尾相接，在外场作用下将转向外场方向，不会导致磁性液体的饱和磁化强度降低。环状闭合团聚体的磁通是闭合的 (图 4(a))，其结构稳定，在磁化过程中对磁性液体的磁性不产生贡献^[13]，压缩参数 γ 值较小。在冰冻的过程中，由于基液中水分子要形成晶体，其密度会减小，体积会膨

胀,这就会导致闭合团聚体发生破裂。静置解冻时,水分子的热运动也会对环状闭合团聚体作用,导致闭合环继续破裂成短链或单个微粒。由于酸性基液的作用,断开的接触表面将吸附上 H⁺形成小的链状团聚体。磁化时,闭合环破裂成微粒链,在外场作用下,这些微粒链相互靠近被压缩甚至团聚,同时,这些链状团聚体的磁矩转向磁场方向(图 4(b)),磁矩增大,压缩参数 γ 增大,使得冰冻后 CoFe₂O₄ 磁性液体的饱和磁化强度大于冰冻前的饱和磁化强度。

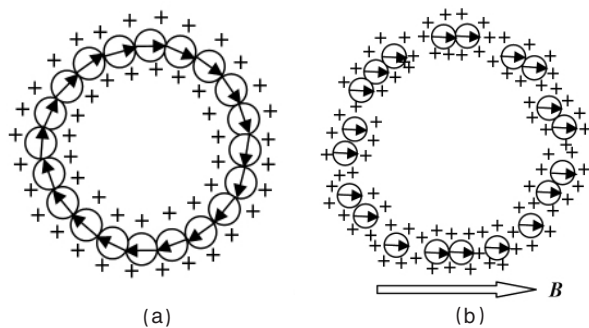


图 4 环状团聚体冰冻前(a)和冰冻后(b)的磁化
Fig. 4 Magnetization of ring-like aggregation before (a) and after (b) frozen

4 结论

本实验制备的 CoFe₂O₄ 微粒是强磁性纳米微粒,其平均粒径为 12.76nm,平均晶粒粒径为 11.15nm。微粒在室温下的饱和磁化强度为 217.50kA/m。在 CoFe₂O₄ 磁性液体的合成过程中,块状、链状和闭合的环状团聚体共同存在,链状团聚体对磁性液体的饱和磁化强度不产生影响,块状团聚体由于微粒磁矩的反平行,对饱和磁化强度的贡献弱于链状团聚体,闭合的环状团聚体由于磁通是闭合的,对磁性液体的饱和磁化强度不产生贡献。在对磁性液体冰冻处理过程中,由于水分子的膨胀,使得磁性液体中部分闭合环状团聚体破裂成链或者单个的微粒,在外场作用下,它们彼此靠近,导致压缩参数 γ 增大。随着磁场的进一步加大,这种破裂现象更加明显,微粒磁矩也转向外场方向,使得冰冻后的 CoFe₂O₄ 磁性液体

的饱和磁化强度大于冰冻前的。

参考文献 (References)

- [1] Li J, Dai D L, Liu X D, *et al.* Preparation and characterization of self-formed CoFe₂O₄ ferrofluid[J]. *J Mater Res*, 2007, 22(4): 886-892.
- [2] Massrt R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media[J]. *IEEE Trans Magn*, 1981, 17(2): 1247-1248.
- [3] Bacri J C, Perzynski R, Salin D, *et al.* Ionic ferrofluids: Acrossing of chemistry and physics[J]. *J Magn Magn Mater*, 1990, 85(1-3): 27-32.
- [4] Halbreich A, Roger J, Pons J N, *et al.* Biomedical applications of magnetite ferrofluid[J]. *Biochimie*, 1998, 80(5-6): 379-390.
- [5] Magalhaes M, Neto A M F, Bee A, *et al.* Wetting of glass surface by ionic magnetic fluids: Effect of the concentration and the pH of the solution and of the size of the magnetic grains on a surface stabilized birefringent layer[J]. *J Chem Phys*, 2000, 113(22): 10246-10251.
- [6] Sato T, Ijima T, Seki M, *et al.* Magnetic properties of ultrafine ferrite particles[J]. *J Mang Magn Mater*, 1987, 65(2-3): 252-256.
- [7] 张建中, 杨传锋. 晶体的射线衍射基础 [M]. 南京: 南京大学出版社, 1992.
Zhang Jianzhong, Yang Chuanfeng. The basis of crystal-ray diffraction [M]. Nanjing: Nanjing University Press, 1992.
- [8] 王建平, 韩德华, 罗河烈, 等. 超细磁粉矫顽力的研究 [J]. 物理学报, 1995, 44(6): 963-969.
Wang Jianping, Han Dehua, Luo Helie, *et al.* *Acta Physics Sinica*, 1995, 44(6): 963-969.
- [9] Li J, Huang Y, Liu X D, *et al.* Effect of aggregates on the magnetization property of ferrofluids: A model of gaslike compression [J]. *Sci Tech Adv Mater*, 2007, 8(6): 448-454.
- [10] Huke B, Lücke M. Magnetic properties of colloidal suspension of interacting magnetic particles[J]. *Rep Prog Phys*, 2004, 67(10): 1731-1768.
- [11] Camp P J, Patey G N. Structure and scattering in colloidal ferrofluids[J]. *Phys Rev E*, 2000, 62(4): 5403-5408.
- [12] Xu C, Ma Y Q, Hui P M, *et al.* Microstructures in strongly interacting dipolar fluids[J]. *J Chin Phys Lett*, 2005, 22(2): 485-488.
- [13] Taketomi S, Drew R V, Shull R D. Peculiar magnetic aftereffect of highly diluted frozen magnetic fluids [J]. *J Magn Magn Mater*, 2006, 307(1): 77-84.

(责任编辑 陈广仁)

·学术动态·

首届“全国科学、技术与公共政策论坛”征文

中国自然辩证法研究会将于 2010 年 12 月 1 日在江苏省苏州市召开首届“全国科学、技术与公共政策论坛”。论坛主题: 低碳经济背景下的科学、技术与决策。

征文内容: 低碳经济的内涵、定义及特征, 中国低碳经济发展战略, 低碳经济、中国城镇化与产业结构调整, 低碳经济背景下的科学、技术选择, 面向低碳经济的中国科技发展战略及路线图, 中国低碳经济科技创新支撑体系研究等。

征文截止时间: 2010 年 10 月 15 日。

联系方式: 北京市海淀区学院南路 86 号 (100081), 电话: 0512-67507027, 电子信箱: linping@suda.edu.cn。

会议网址: <http://www.chinasdn.org.cn/n1249550/n1249729/11978904.html>。