

琼脂改性水基 Fe_3O_4 磁性液体的研制

Study of Water Based Fe_3O_4 Magnetic Liquid

Modified with Agar

苑星海, 许雪燕

(嘉应学院, 广东 梅州 514015)

YUAN Xing-hai, XU Xue-yan

(Jiaying University, Meizhou 514015, Guangdong, China)

摘要: 用共沉淀法制备纳米 Fe_3O_4 磁性粒子, 选用聚乙二醇、琼脂等分散剂制备水基磁流体。最佳工艺条件为: (1) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (物质的量) 之比在 1.70~1.75; (2) 沉淀剂 25% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 过量 20%~30%, 温度 35℃, pH 值 11, 反应时间为 1h; (3) 琼脂的最佳用量为 0.050~0.060g/150mL; 包覆的最佳温度为 50~60℃, pH 值为 9~11; 聚乙二醇作为第二次包裹剂时, 最佳温度为 55℃, 反应时间是 1h, pH 值为 4~5; 并用透射电镜、分光光度计、古埃磁天平进行了初步表征。

关键词: Fe_3O_4 ; 琼脂; 聚乙二醇; 水基磁流体

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0032-03

Abstract: Fe_3O_4 magnetic nanoscale water-based magnetic fluid was prepared by co-precipitation at the room temperature with polyethylene glycol, gelatin and agar as dispersant. The optimum conditions were as follows: 1) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (mole ratio) was 1.70~1.75; 2) the precipitant, 25% ammonia water was used 20%~30%, under 35℃, pH 10~11 and with a stirrer speed of 3000 r/min for 1 h; 3) in the first package process with gelatin and agar, the optimum amounts was 0.050~0.060g/150mL at the temperature of 55~60℃ and pH of 9~11; In the first package process with polyethylene glycol, the optimum temperature was at 55℃ and with a stirrer speed of 3000 r/min for 1 h. Water-based magnetic fluid was characterized by transmission electron microscopy, infrared spectrum, spectrophotometry and gougou magnetic balance. The results showed that the introduction of dysprosium into magnetic fluid will increase significantly the magnetism.

Key words: Fe_3O_4 ; agar; polyethylene glycol; water-based magnetic fluid

磁流体是由纳米磁性粒子分散在载液中形成的稳定性胶体溶液, 作为一种新型的功能材料广泛地应用于多种领域。目前较新的应用领域是环保的废水处理和生物医学方面。理论和实践都已经证明 Fe_3O_4 磁性粒子的超顺磁性尺度为 10nm, 超过这个尺度的粒子易沉淀。本工作选用生物降解材料琼脂作为分散剂, 将 Fe_3O_4 磁性粒子分散在水中, 进一步选用医药学最常用的聚乙二醇修饰, 得到均匀超细、无毒、具有生物亲和性的水基磁流体, 并用透射电镜、分光光度计、古埃磁天平进行了初步表征。

1 实验

1.1 仪器及药品

仪器: JJ-1 精密增力电动搅拌器(江苏金坛市亿通电子有限公司); HH-2A 恒温水浴锅(江苏省金坛市宏华仪器厂); KQ-250DB 型数控超声波清洗器(昆山

市超声波仪器有限公司); 岛津 UV-2401PC; JB101-2A 型数显电热鼓风干燥箱(上海金忠科学仪器有限公司); NDJ-1 旋转黏度计(上海精密科学仪器有限公司); 古埃磁天平(南京应用无力化学研究所); 数码相机(Panasonic DMG-FX2); FA1004 型电子天平(上海津科天平)。

药品: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A.R.); $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A.R.); $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A.R.) 25%; HCl (A.R.); 聚乙二醇(A.R.); 医用琼脂等。

1.2 制备及表征

在已经掌握了共沉淀法初步合成方法和参考相关文献的基础上^[1-6], 通过改变合成方法; 改变 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 物质的量比; 改变 pH 值; 改变反应温度; 改变反应时间和搅拌速度; 改变表面活性剂的用量, 经过多次实验得到最佳工艺。

操作过程: 按比例称量好 FeCl₂ · 4H₂O 和 FeCl₃ · 6H₂O, 分别用水溶解后置于三颈烧瓶中, 搅拌混合均匀, 密封, 高速搅拌加入适量 25% 的氨水, 控制 pH 值, 恒温搅拌 1h, 得到纳米粒子。称适量琼脂, 溶于水, 加入三颈烧瓶中, 在 50~ 60 ℃ 恒温搅拌包覆 1h。包覆后转移到 500mL 的烧杯, 加入去离子水在环形磁铁上吸降洗涤数次。最后再用稀盐酸调整其 pH 值至 4~ 5 左右, 使其呈现酸性, 进行超声波分散 15min 以上, 温度 55 ℃, 加入适量聚乙二醇, 恒温搅拌 1h, 进行第二次包覆, 制得稳定的磁流体。用透射电镜、振动样品磁强计、分光光度计、古埃磁天平等进行表征^[7- 9]。

2 结果与讨论

2 1 形貌和磁光现象

粒径和磁性是磁流体的最重要指标, 一般要求粒子尺寸应小于 10nm, 分布范围窄。用透射电镜观察其形貌。图 1 为产品的 TEM 照片, 粒径 2~ 5nm 的占 87%, 5 1~ 10nm 的占 13%; 该磁流体磁光现象非常明显。

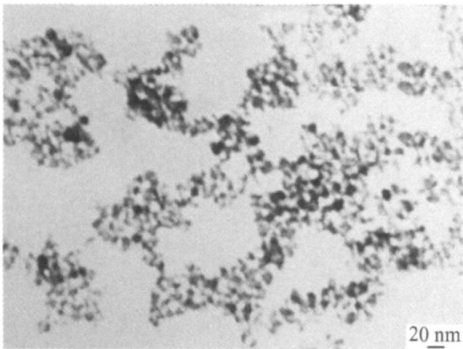


图 1 产品的 TEM 照片
 Fig 1 TEM image of production

2 2 铁的百分含量和磁性

用磺基水杨酸法进行比色, 测定各铁标准溶液的吸光度得标准曲线, 在分光光度计上用 1cm 比色皿在 450nm 进行比色, 测得吸光度, 对照标准曲线查得样品中铁离子浓度。计算得样品中铁的百分含量分别为 71 89%、与理论值 72 414 % 很相近。

用振动样品磁强计测样品的饱和磁化强度值是 3 0emu/ g。

2 3 黏度和稳定性

在室温 30 ℃ 下, 用旋转黏度计测得磁流体的黏度为 2 0mPa · s。以连续体力学的观点, 流体在流动时, 因其固体粒子的存在而增加其内部摩擦, 也就是增加

了其黏度。胶体黏度因粒子含量的增加而增加。在低浓度时可用爱因斯坦公式: $\eta = \eta_0(1 + \frac{5}{2}\phi)$ 计算产物微粒体积分数为 0 40。(式中, η 与 η_0 是磁性液体和基液的黏度, ϕ 是微粒体积分数)

热稳定性: 把经过陈化的磁流体在常压下加热, 当温度高于 80 ℃ 时液体变为红棕色, 并完全失去磁性, 磁过热疗法是一种正在发展的有前途的肿瘤治疗手段, 它一般要求磁性材料能转化外加交变磁场的能量使肿瘤组织升温到 42~ 47 ℃, 从而杀死肿瘤细胞。两种磁流体 70 ℃ 以下表现稳定。

静置沉降性: 装在滴定管中静置 360d 未见到明显分层现象, 底部也基本没有沉淀。

离心沉降性: 将产品置于离心机分离 30min, 转速为 3000r/ min, 在 45 ℃ 反应制得的产品无明显分层现象, 也无沉降, 说明其稳定性能较好, 粒径达到了理论值并较均匀。

2 4 实验条件讨论

(1) 沉淀剂与反应温度

多次实验证明氨水沉淀剂反应温度控制在 25~ 40 ℃ 之间是最佳的。为了防止粒子在较高温度下被氧化, 本实验尽量在密封的环境中进行, 方法是让氨水过量, 以挥发出的氨气作为保护气, 取得了较好的效果。氨水作为沉淀剂优点在于反应过程中产生的铵盐 NH₄Cl 很容易分解成易挥发气体 NH₃。通过多次洗涤, 又可将沉淀中 Cl⁻ 及金属盐的残留物清洗掉, 洁净颗粒表面, 有利于表面活性剂对磁性颗粒进行包覆, 阻止颗粒团聚。

(2) 表面活性剂加入次序与包覆反应条件

文献显示表面活性剂有与反应混合液同时加入和合成磁性粒子后再加入两种方法, 实验中发现, 若琼脂与反应混合液同时加入反应, 搅拌几分钟可观察到三颈烧瓶壁上附有黑色大颗粒, 这是因为 Fe₃O₄ 粒子形成需要一定的时间, 当 Fe₃O₄ 晶体还未完全形成时, 就有部分被琼脂包覆了^[10], 生成大颗粒团聚。应该经过一段时间熟化, 完全形成 Fe₃O₄ 晶体后再用表面活性剂包覆, 制得的磁性粒子会更均匀。本工作采用后者, 制得的磁性粒子较细较均匀。用琼脂把粒子包上后再水洗把产物中的杂质尽可能除去。包覆时的温度控制也很重要, 实验得知, 用琼脂包覆时, 应该在 50~ 60 ℃ 进行包覆比较好。实验中发现采用琼脂单层包覆制得磁流体稳定性较差, 琼脂虽亲水性好, 可是其粘性也大, 制得磁流体有轻微团聚。经实验, 采用聚乙二醇进行二次包覆, 制得具有生物相溶性、稳定性、磁响应性的水基磁流体。聚乙二醇作为第二次包裹的表面活剂时, 最佳温度为 55 ℃, pH 值为 4~ 5。

(3) 包覆反应时间和超声波分散

实验表明, 每次包覆反应时间应该在 1h 以上, 使包覆反应完全, 搅拌应该高速、充分打散, 粒子变得小, 分散好。水洗后要进行超声分散, 把粒子团打散再用聚乙二醇进行二次包覆, 保证粒子在 10nm 左右。

(4) 表面活性剂用量

表面活性剂的用量太少则不足以形成完整的包裹层; 太多则形成多层吸附, 反而导致磁性下降。在其他条件一定的情况下, 实验证明琼脂的最佳用量是 0.050~0.060g/150mL, 聚乙二醇加入 0.0030g。

3 结论

用琼脂和聚乙二醇为表面活性剂, 制备水基磁流体最佳工艺条件:

(1) 反应物 $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ (物质的量) 之比为 1.7~1.75 之间, 用 25% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为沉淀剂, 反应温度 35℃, pH 值为 11, 反应时间为 1h, 搅拌速度 3000r/min。

(2) 表面活性剂琼脂的最佳用量为 0.050~0.060g/150mL, 第一次包覆的最佳温度为 50~60℃, 搅拌速度 3000r/min, 时间是 1h。

(3) 聚乙二醇作为第二次包裹的表面活剂时, 聚乙二醇加入 0.0030g, 最佳温度为 55℃, pH 值为 4~5, 搅拌速度 3000r/min, 反应时间是 1h。

参考文献

- [1] 李德才. 磁性液体理论及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2003. 3-8.
- [2] 邱广亮, 栗淑媛, 金志兰, 等. 磁性琼脂糖复合微球的制备和性质[J]. 精细化工, 1999, 19: 38-41.
- [3] 邱广亮, 邱广明. 磁性明胶复合磁性微球的制备和性质[J]. 食品科学, 1998, 19(11): 7-11.
- [4] 林穗云, 苑星海. 二次包裹 Fe_3O_4 磁流体的制备与表征[J]. 广州化工, 2007, 35(3): 41-43.
- [5] 苑星海, 林穗云, 黄建伟. 共沉淀法制备纳米 Fe_3O_4 磁性粒子的工艺研究[J]. 嘉应学院学报, 2007, 25(6): 39-40.
- [6] 任欢鱼, 刘蕾, 刘勇健. 水基磁流体的制备与性质研究[J]. 化工新型材料, 2003, 31(1): 15-17.
- [7] 罗新, 张灵, 王小军. 琼脂铁氧体水基磁流体的制备[J]. 机械工程材料, 2005, 29(9): 58-61.
- [8] 王彦卿, 张红梅, 张朝平, 等. 磁性明胶微球的制备与表征[J]. 化学研究与应用, 2005, 26(5): 32-33.
- [9] 韩志萍. 纳米级 Fe_3O_4 磁性超微粒的制备和饱和磁化强度研究[J]. 磁性材料及器件, 1995, 26(2): 51-54.
- [10] 高兰萍, 邱广明. 纳米级磁性复合微球的制备[J]. 内蒙古师大学报自然科学(汉文)版, 1998, 27(4): 302-306.

基金项目: 广东省科技厅科技计划资助项目(2005B16001065)

收稿日期: 2008-06-15; 修订日期: 2008-08-19

作者简介: 苑星海(1948-), 男, 教授, 主要从事物理化学和新材料的相关研究, 联系地址: 广东梅州嘉应学院(514015)。E-mail: mzysh@jyu.edu.cn

(上接第 31 页)

扩散的原子数目随着温度的升高而增多、随着入射率的增大而减小。

(3) 原子之间发生相互交换, 但这种交换并不是简单的位置对调, 更不是 1:1 的交换, 即交换比远小于 1。交换比随着沉积原子数目的增加而快速增大, 在温度为 300~400K 时, 当沉积原子平均厚度达到 1 层时, 交换比大于 0.8。当沉积的原子数达到 0.1 层时, 交换比随着温度的升高快速增大, 当温度达到 320K 左右时, 交换比达到最大值, 然后开始下降并趋于稳定。

参考文献

- [1] ZHU W G, MONGEOT F B D, VALBUSA U, et al. Adatom ascending at step edges and faceting on fcc metal (110) surfaces[J]. Phys Rev Lett, 2004, 92(10), 106-102.
- [2] WU J, WANG E G, VARGA K, et al. Island shape selection in

Pt(111) submonolayer homoepitaxy with or without CO as an adsorbate[J]. Phys Rev Lett, 2002, 89(14), 146-103.

- [3] ZHANG P F, ZHENG X P, HE D Y. Kinetic monte carlo simulation of Cu film growth[J]. Vacuum, 2004, 72(4): 405-410.
- [4] ZHANG P F, ZHENG X P, WU S P, et al. Application of computer simulation in thin-film epitaxy growth[J]. Computational Materials Science, 2004, 30(3-4): 331-336.
- [5] ZHANG P F, ZHENG X P, HE D Y. Monte carlo simulation of nucleation at the initial stage of thin film growth[J]. J Keroan Phys Soc, 2005, 5, (46): 92-95.

基金项目: 国家自然科学基金(10574059); 甘肃省自然科学基金(0710RJZA074); 兰州交通大学 青蓝 人才工程计划、光电技术与智能控制教育部重点实验室开放基金(K040101); 中国博士后科学基金资助

收稿日期: 2008-06-25; 修订日期: 2008-08-15

作者简介: 郑小平(1968-), 女, 博士, 教授, 研究方向为薄膜物理、计算材料学, 联系地址: 兰州城市学院电子信息科学与技术研究所(730070)。E-mail: zxp@lztu.edu.cn