

文章编号: 1000-324X(2000)05-0921-05

# 气-液化学反应制备氮化铁磁性液体

郭广生, 王志华, 余 实, 杨福明

(北京化工大学, 北京 100029)

**摘 要:** 通过氨气和五羰基铁之间的气-液化学反应, 制备出了稳定的氮化铁磁性液体. 较为详细地研究了原料的配比、反应温度、表面活性剂的种类及用量等实验参数对产品性能的影响. 利用 XRD、TEM 和振动样品磁强计 (VSM) 等技术对产品的化学组成、固体粒子的粒径、晶型及磁性能进行了测定. 制备的磁性液体具有较高的饱和磁化强度, 达到 0.134T.

**关 键 词:** 磁性液体; 氮化铁; 超细粒子; 磁性能

**中图分类号:** TM271 **文献标识码:** A

## 1 引言

磁性液体是一种具有超顺磁特性的固-液相分散体系, 它不仅具有固体磁性材料的强磁性, 而且具有液体的流动性. 磁性液体的研究是一门涉及物理、化学、力学、流变学等学科的边缘交叉学科, 世界上许多国家的科技工作者都在积极开展这项研究工作<sup>[1~5]</sup>. 目前, 磁性液体已广泛应用于机械、电子、化工、冶金、能源、环保、医疗等领域<sup>[3]</sup>.

由于铁氧体磁性材料具有很好的稳定性, 使得含铁氧体超细粒子的磁性液体成为目前技术上最成熟、且应用最广泛的磁液. 但是, 由于其磁饱和强度比较低 (国内制备的磁性液体一般稳定在 0.03~0.05T), 限制了相应技术上的发展<sup>[4]</sup>, 因此, 开发研究新型强磁性的磁性液体成为磁液制备研究的重要课题. 金属磁性液体虽然具有高的饱和磁化强度, 但金属磁性颗粒在空气中易被氧化, 其磁性液体的化学稳定性较差, 也使其应用受到了限制. 而氮化铁磁性液体同时具有高饱和磁化强度和很好的化学稳定性这两个优点, 其制备研究受到人们的极大关注.

本实验, 通过氨气和  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  之间的气-液化学反应, 制备出了稳定的氮化铁磁性液体, 并对其制备工艺、磁性粒子的粒度分布以及磁性能进行了初步研究.

## 2 实验

该反应是在一个 500mL 的四口玻璃瓶中进行的. 首先按一定的比例分别加入  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、煤油和选定的表面活性剂, 在电动搅拌下, 将混合液的温度升至 90°C 恒温 2h, 然后再升温到 200°C 恒温 1h. 整个加热过程中, 高纯氨气 ( $\text{NH}_3$ ) 以 100mL/min 的流量通入, 反应瓶

收稿日期: 1999-10-18, 收到修改稿日期: 1999-12-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29971003); 高等学校骨干教师资助计划项目

作者简介: 郭广生 (1963-), 男, 硕士, 副教授.

中的气体通过尾气出口、空气冷凝管、水冷凝管排出。将上述加热过程重复 3~4 次,直至加入的  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  全部反应为止。通过上述方法即可制得以煤油为基液的氮化铁磁性液体。

采用元素分析仪、化学分析法、IR、XRD、TEM 和振动样品磁强计 (VSM) 等技术对产品的化学组成、固体颗粒的粒径、晶型及磁性能进行了测定。

### 3 结果和讨论

大量的实验表明:反应物的比例、反应温度、搅拌速度、基液和表面活性剂的种类及用量等实验参数直接影响产品的性能。其中,表面活性剂对磁性液体稳定性影响最大。在此重点讨论表面活性剂、反应物配比及反应温度对制备磁性液体的影响情况。

#### 3.1 表面活性剂的选择

磁性超细粒子能否均匀地分散在某种基液中并构成长期稳定的磁性液体,除了基液及磁性粒子本身的性质外,选择适宜的表面活性剂是非常关键的因素。本实验研制的磁性液体未来主要的应用方面是磁性密封和贵金属矿物分离,综合考察各方面的因素,选择较廉价的煤油为基液;在选择表面活性剂时,重点放在已有较大规模生产的常规表面活性剂上,而没有去刻意追求那些具有特殊官能团但合成复杂、价格昂贵的特种表面活性剂。

在对大量的表面活性剂进行初步筛选之后,对其中六种表面活性剂进行了制备磁性液体的对比实验。实验中发现,只有添加表面活性剂 C、E、F 可以制备出较稳定的磁性液体。在考察表面活性剂的用量时发现,在 60g 煤油中加入的表面活性剂 <10g 时,生成的磁性颗粒间会发生聚集现象,导致颗粒长大,反映在磁性能上就是矫顽力明显增大。在此基础上,在其他反应条件相同的情况下,对表面活性剂 C、E、F 分别存在时制得的磁性超细粒子进行了性能对比(见表 1),其中  $d$  值是 XRD 的实验数据,磁性粒子的晶型主要是  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ ,还有少量的  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ 、 $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 、 $\alpha\text{-Fe}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

表 1 表面活性剂对磁性粒子性能的影响

Table 1 Influence of surfactant on the properties of magnetic particles

No.	Surfactant type	Particle size /nm	$H_c/\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$	$\delta_s/\text{A}\cdot\text{m}^2\text{kg}^{-1}$	$\delta_r/\text{A}\cdot\text{m}^2\text{kg}^{-1}$	$d/\text{\AA}$	Crystal style
6	C	16-60	6526	48.3	15.7	2.538, 2.342, 2.191, 2.072, 2.034, 1.447	$\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ , $\alpha\text{-Fe}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$
19	E	10-20	6286	47.8	15.2	2.533, 2.334, 2.186, 2.075, 2.036, 1.438	$\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ , $\alpha\text{-Fe}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$
39	F	3-10	5252	45.1	10.9	2.527, 2.328, 2.218, 2.067, 2.027, 1.442	$\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ , $\alpha\text{-Fe}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$

从超细粒子的粒度、磁特性以及磁液的稳定性几方面综合考虑,认为表面活性剂 F 相对比较合适,在以后的制备实验中均选用 F 作为分散剂。F 是一种阳离子表面活性剂。

### 3.2 反应温度的影响

该反应不同于普通化学反应的是在加热过程分为两段, 即先将反应物在  $90^{\circ}\text{C}$  恒温 2h, 然后再升到  $185\sim 215^{\circ}\text{C}$  恒温 1h. 作者认为, 反应物  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{NH}_3$  和表面活性剂在  $90^{\circ}\text{C}$  左右生成一中间产物, 然后在  $185\sim 215^{\circ}\text{C}$  分解即可制得  $\text{Fe}_3\text{N}$ . 同时, 对于将温度不经过中间过程而直接加热到  $200^{\circ}\text{C}$  左右, 则无任何固体颗粒生成, 也支持了中间产物生成的推测. 为了使  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  反应完全, 需要重复这样的升降温过程才能得到固含量高的磁性液体. 循环次数增加, 有利于超细粒子的包裹, 从而能获得分散性更好的磁性液体, 但循环次数增加, 生成的颗粒会不断碰撞、长大, 进而发生聚集沉淀的可能. 图 1 是循环次数分别为 2 和 4 时粒子的电镜照片, 可见粒子长大了约 5nm. 实验表明, 第一个温度在  $90^{\circ}\text{C}$  最为合适 (反应也很容易在此温度下稳定进行), 最后的分解温度在一定范围内对产物的种类不会产生影响, 但对表面活性剂对粒子的包裹、粒子晶型及粒度的分布会有影响, 一般控制在  $200^{\circ}\text{C}$  比较合适. 图 2 是在相同的条件下, 最后分解温度不同时样品的电子衍射照片, 可见高温有利于生成晶型较好的磁性颗粒. 因此实验中一般选择温度为: 升温  $200^{\circ}\text{C}$ , 降温  $90^{\circ}\text{C}$ , 循环次数 3~4.

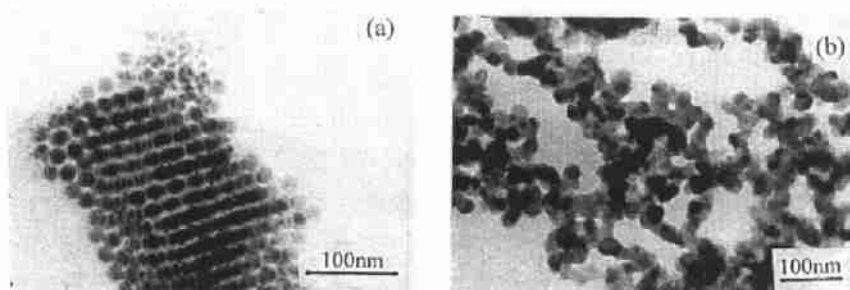


图 1 不同循环次数下氮化铁粒子的电镜照片

Fig. 1 TEM photograph of  $\text{Fe}_3\text{N}$  UFP

(a) Numbers of heating cycle: 2; (b) Numbers of heating cycle: 4

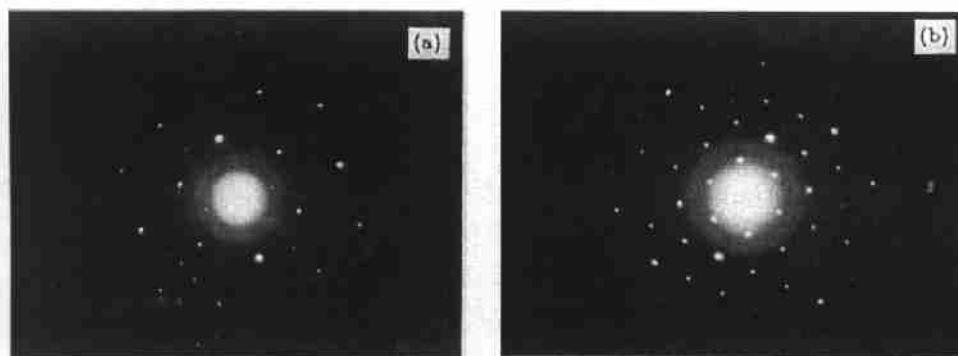


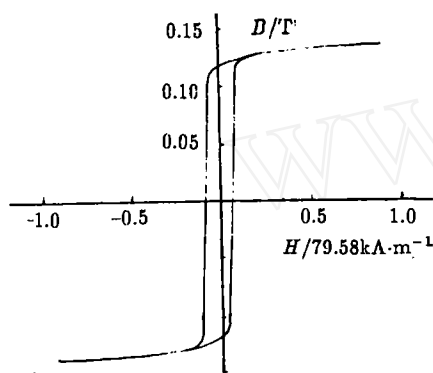
图 2 氮化铁粒子的电子衍射照片

Fig. 2 Electron diffraction patterns of  $\text{Fe}_3\text{N}$  UFP

(a)  $180^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $215^{\circ}\text{C}$

### 3.3 反应物浓度的影响

在该合成反应中,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  和  $\text{NH}_3$  作为两种主要反应物, 其配比直接影响磁性流体的特性. 在实验过程中,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  是通过分液漏斗慢慢滴加, 而  $\text{NH}_3$  是通过流量计通入反应体系的, 整体来讲  $\text{NH}_3$  应处于适度过量. 实验中发现,  $\text{NH}_3$  流量过大, 不但会造成不必要的浪费, 而且会使产品的磁性能降低; 但  $\text{NH}_3$  流量太小, 则  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  不能完全氮化, 磁性颗粒中会含有大量的  $\alpha\text{-Fe}$ , 从而使磁液的稳定性降低, 实验中  $\text{NH}_3$  的流量保持在  $100\text{mL}/\text{min}$  比较合适. 由于磁性流体的饱和磁化强度与磁性流体的密度成线性关系, 因此, 在磁性颗粒性能一定的情况下, 提高磁液中磁性颗粒的含量将会直接提高磁液的饱和磁化强度.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  作为主要反应物, 当基液体积一定时, 适量增加  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  的加入量, 即可提高产品的磁性能.



$H_m = 68.03 \text{ kA} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$     $B_m = 0.1296 \text{ T}$

$B_r = 0.1115 \text{ T}$     $H_c = 4.770 \text{ kA} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$

图 3 氮化铁磁性液体的磁滞回线图

Fig. 3 Magnetic hysteresis loop of iron-nitride magnetic fluid

同时, 通过电镜和磁性能参数测定, 还考察了搅拌速度对磁性粒子的影响. 增大搅拌速度, 有利于粒子尺寸的减小且可降低粒子间的聚集程度, 从而有效的降低磁性超细粒子的矫顽力和剩磁.

综合考察诸方面的因素, 我们认为本实验最佳的工艺条件如下: 搅拌速度  $1200\text{r}/\text{min}$ ; 反应温度: 升温  $200^\circ\text{C}$ , 降温  $90^\circ\text{C}$ , 循环 3~4 次;  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、基液煤油和表面活性剂 F 的加入量分别为:  $200\text{g}$ 、 $50\text{g}$  和  $36\text{g}$ ;  $\text{NH}_3$  流量  $100\text{mL}/\text{min}$ . 在上述反应条件下得到的磁性液体分散性好, 饱和磁化强度可稳定在  $0.12\text{T}$  左右 (图 3), 最高可达到  $0.134\text{T}$ . 其中磁性粒子的粒径主要分布在  $10\sim 20\text{nm}$  之间, 主要成分是  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ , 含铁量在  $80\sim 85\%$  之间, 矫顽力为  $3180\sim 4770 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$ .

## 4 结论

1. 通过氮气和  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  之间的气-液化学反应, 并辅以合适的表面活性剂, 以煤油为基液, 可制得一种以  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  为主体的新型磁性液体.
2. 氮化铁磁性超细粒子粒度小, 颗粒分布均匀, 呈球形.
3. 氮化铁磁性液体稳定性好, 且具有较高的饱和磁化强度, 可达到  $0.134\text{T}$ .
4. 该项目的深入研究不但具有较高的理论价值, 而且具有很好的应用前景.

## 参考文献:

- [1] 矢部俊一, 特开平 5-101920, 1993, 137-141.
- [2] 张茂润, 李广田. 功能材料, 1994, 25 (1): 44-48.
- [3] 蒋秉植, 杨健美. 化学进展, 1997, 9 (1): 69-73.

- [4] 董国君, 朱毅等. 化学工程师, 1992, (2): 34-37.  
[5] Isao Nakatani, Takao Furubayashi. *J. Magn. & Magn. Mater.*, 1990, 85: 11-13.

## Preparation of Iron-Nitride Magnetic Fluid by Vapor-Liquid Chemical Reaction

GUO Guang-Sheng, WANG Zhi-Hua, YU Shi, YANG Fu-Ming  
(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** This paper introduced the preparation of stable iron-nitride magnetic fluid by vapor-liquid chemical reaction between iron carbonyl and ammonia. The effects of experiment parameters, such as reactant proportion, reaction temperature, the type and the dosage of the surfactant on product properties were studied in detail. X-ray diffraction(XRD), transmission electron microscope(TEM) and vibrating-sample magnetometer(VSM) were carried out to measure the chemical structure, the crystal style and the magnetic property. The prepared magnetic fluids have high performances with respect to saturation magnetization, up to 0.134T.

**Key words** magnetic fluid; iron-nitride; ultrafine particle; magnetic properties