



纳米磁性流体的制备与应用进展

武倩¹, 张世忠², 刘慧勇¹, 洪若瑜¹

(1. 福州大学 石油化工学院, 福建 福州 350002; 2. 淮阴工学院 江苏省盐化工新材料工程实验室, 江苏 淮安 223003)

摘要:以纳米磁性流体在众多领域的应用潜力为出发点, 结合相关研究成果, 综述纳米磁性流体的最新研究进展。同时以纳米磁性流体的稳定性、磁性能等为考察的重点, 对各种制备方法进行评价与展望。化学共沉淀法因其成本低、操作简单, 所得纳米磁性流体稳定性好, 是未来研究的重点, 但需解决制得的纳米磁性颗粒易团聚的问题。氟醚油基纳米磁性流体与其他油基纳米磁性流体相比, 耐高温等性能更优, 可以用于苛刻环境下的润滑、密封, 将成为纳米流体制备的一个重要研究方向。无毒、单分散、稳定的水基纳米磁性流体因在磁共振造影等生物医学领域具有广泛的应用, 而具有可观的发展前景。

关键词:磁性流体; 化学共沉淀法; 氟醚油基; 水基

中图分类号: TB383

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2018)05-0013-07

Progress in preparation and application of magnetic fluids

WU Qian¹, ZHANG Shizhong²,

LIU Huiyong¹, HONG Ruoyu¹

(1. College of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China; 2. Huaiyin Institute of Technology, Jiangsu Provincial Engineering Laboratory for Advanced Materials of Salt Chemical Industry, Huaian 223003, China)

Abstract: Based on the application potential of magnetic fluids in many fields and related research results, the latest progress of magnetic fluids is reviewed. Meanwhile, the stability and magnetism are the focus of investigation, and the preparation methods are evaluated and prospected. Because of its low cost, simple operation and admirable stability of magnetic fluid, chemical co-precipitation method is the key point of future

research, while it is necessary to overcome the problem that the magnetic particles have the tendency to agglomerate. Compared with other oil-based magnetic fluids, fluoroether oil-based magnetic fluids have relatively high-temperature resistance and can be applied for lubrication and sealing in harsh environments, which will become an important research direction. Non-toxic, monodisperse and stable water-based magnetic fluids have vital applications in biomedical fields such as magnetic resonance imaging (MRI), thereby having considerable prospects for development.

Keywords: magnetic fluid; chemical co-precipitation method; fluoroether oil-based; water-based

纳米磁性流体是由磁性纳米颗粒、表面活性剂以及基载液 3 部分组成的稳定分散的胶体体系。磁性纳米颗粒具有很多独特性质, 使得纳米磁性流体表现出很多新颖的特性, 其中最显著的特征是超顺磁性, 即磁性纳米颗粒能被外加磁场磁化, 而没有外磁场时, 则整体不表现出磁性。此外, 磁性颗粒在基载液中不断地进行布朗运动, 使得纳米磁性流体在重力、离心力以及磁力的相互作用下均能保持良好的稳定性。

纳米磁性流体基载液的种类主要有水、烃类、煤油、硅油以及氟碳化合物等, 基载液的选择主要依据制备条件及产品用途。纳米磁性流体作为一种新型功能材料, 兼具固体磁性材料的磁特性和液体的流动性, 因而在航空航天、机械、生物医药、电子、化工、环保^[1-3]等多个领域具有巨大的应用潜力。其中, 水基纳米磁性流体主要应用于生物医疗等领域, 油基纳米磁性流体可以用于密封、润滑等领域, 具有特殊性能的纳米磁性流体在苛刻环境中的应用也表现出极大的潜力。随着研究的不断深入, 纳米磁性流体的制备方法越来越多。然而无论采用何种方法, 都在一定程度上存在着磁性纳米颗粒的团聚问题, 从而降低了纳米磁性流体的稳定性。因此, 如何制备出稳定的磁性流体是当前研究的焦点。此外, 以不同方法制得的磁性颗粒的性能会有所不同, 具体采用何种方法要根据实际情况来确定。基于本课题组多年纳米磁性材料制备研究经验, 同时结合国内外最新的研究成果, 系统地

收稿日期: 2018-07-01, 修回日期: 2018-09-05。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 21246002; 中央引导地方科技专项, 编号: 83017078; 江苏省盐化工新材料工程实验室开放基金, 编号: SF201602。

第一作者简介: 武倩(1993—), 女, 硕士研究生, 研究方向为纳米磁性流体的制备与应用。E-mail: WJ527713@163.com。

通信作者简介: 洪若瑜(1966—), 男, 博士, 闽江学者特聘教授, 博士生导师, 研究方向为纳米材料的制备与应用。E-mail: rhong@fzu.edu.cn。

综述了近年来水基与油基 Fe_3O_4 纳米磁性流体以及其他铁氧体磁性流体的制备及应用,并对纳米磁性流体今后的发展趋势作出展望。

1 纳米磁性流体的制备

1.1 水基 Fe_3O_4 纳米磁性流体的制备方法

水基磁性流体以水为基载液,具有高比热容、低黏度等特殊的物化性质和流体性质,因而被广泛应用于机械、化学、医疗等领域,是一种非常重要的磁性流体。一方面,水基磁性流体兼具固体磁性材料的强磁性以及水溶液的流动性,可将润滑与密封功能完美地结合在一起,常应用于轴承技术中,极具发展前景。另一方面,水基磁性流体具有无毒、稳定且生物相容性好的特性,在磁性诊断^[3]、肿瘤热治疗^[4]、核磁共振成像(MRI)造影剂^[5]、细胞分离、磁靶向药物载体^[6]等生物医学领域具有广泛应用。目前,水基磁性流体的制备方法主要有化学共沉淀法、溶胶-凝胶法、水热法、热分解法、微乳液法等几种常见方法。

1.1.1 化学共沉淀法

化学共沉淀法是目前制备纳米磁性流体最普遍使用的方法,该法可分为一步法^[7]和两步法。一步法是将 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的可溶性盐按照一定比例混合溶解于去离子水中,通过调节溶液的 pH 值及反应温度,在搅拌的同时加入碱性沉淀剂进行反应,并加入适当的表面活性剂,制得稳定的 Fe_3O_4 纳米磁性流体。两步法首先采用共沉淀法制得表面活性剂包覆的 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒,然后将纳米颗粒均匀分散于去离子水中,从而得到稳定的 Fe_3O_4 纳米磁性流体。共沉淀法的反应原理为



在纳米磁性流体的制备过程中,通常采用表面活性剂对磁性纳米颗粒表面进行功能化来降低纳米颗粒的表面活性。表面活性剂的存在可有效减轻纳米颗粒间的团聚,对制备出颗粒粒径分布较窄且稳定性良好的纳米磁性流体起着至关重要的作用。四甲基氢氧化铵是一种良好的表面活性剂,包覆在纳米颗粒表面,其羟基离子吸引了一层强的正离子,从而产生一种静电颗粒间的排斥力,使得纳米颗粒均匀且稳定分散于水中。

Abareschi 等^[8]用 HCl 溶解铁盐制得 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,其混合液在剧烈搅拌下,加入氨水得到黑色沉淀物,并将洗涤干燥后的纳米颗粒分散于去离子水中。在分散过程中,采用四甲基氢氧化铵为表面活性剂,得到稳定的纳米磁性流体,包覆后的纳米颗粒饱和磁化强度可达 0.292 A/m,平均粒径小于 20 nm,且该纳米磁性流体表现出良好的导热性。Bagheli 等^[9]

也采用这种简易的化学沉淀法,制备了四甲基氢氧化铵功能化的 Fe_3O_4 纳米磁性流体,所得 Fe_3O_4 磁性颗粒的平均粒径为 14.2 nm,该纳米磁性流体的导电系数比基载液提高了 360%。本课题组也以四甲基氢氧化铵作表面活性剂,采用化学沉淀法制备了稳定的水基磁性流体,所得纳米颗粒的平均粒径小于 20 nm,功能化纳米磁性流体的透射电子显微镜(TEM)图像如图 1 所示。

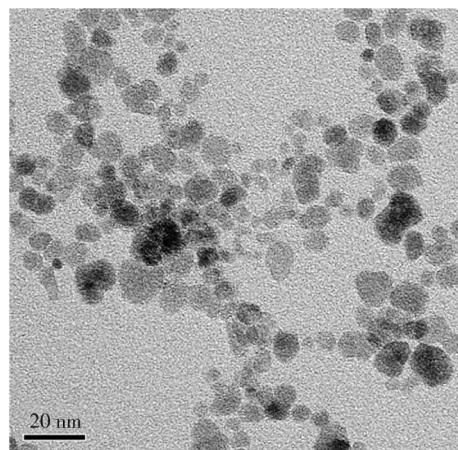


图 1 化学共沉淀法制备的功能化纳米磁性流体 TEM 图像

Fig. 1 TEM image of functional magnetic nanofluids prepared by chemical co-precipitation

单层包覆的纳米磁性流体有时会存在稳定性差的缺陷^[10]。在这种情况下,可以采用双层表面活性剂包覆的方法,使得磁性流体具备更加优良的稳定性。Wang 等^[11]先后以油酸和吐温 80 作为表面活性剂,制备得到了稳定性好、在磁共振成像与热疗领域中具有良好应用效果的磁性流体。其中,以吐温 80 作为第 2 层表面活性剂,其亲水基团可以与水互溶,使 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒能够稳定悬浮在水中,从而得到高稳定性的磁性流体。

普通的化学共沉淀法制备的磁性纳米颗粒粒径一般大于 10 nm,为了制得超微型磁性纳米颗粒,可采用高温共沉淀法。该法是将表面活性剂加热回流,并将溶解的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的盐溶液加入其中,添加沉淀剂,得到黑色悬浮液,继续回流一定时间,透析除去杂质,得到粒径超小的磁性颗粒。这种单分散且水溶性良好的超微型磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒,在磁造影 T1 信号的增强方面具有很大的应用潜力。Li 等^[12]以巯基化聚甲基丙烯酸为表面活性剂,采用高温共沉淀法制得粒径约为 4.5 nm 的水溶性磁性纳米颗粒,并阐述了这种超微型纳米颗粒在双模造影剂方面具有巨大的应用潜力,这种双模造影剂有望替代传统的钆基造影剂。

化学共沉淀法制备纳米磁性流体反应过程操作

简单、成本低,可以大批量生产,而且所得磁性颗粒很容易达到纳米尺度,且组分均匀,产品纯度高。但是该方法也存在着一定的缺点,如颗粒粒径分布范围宽,反应所得沉淀为胶状物,水洗、过滤困难,且水洗时要损失部分沉淀物,产物易团聚等。

1.1.2 热分解法

热分解法是以金属有机化合物为前驱体,在高沸点溶剂中通过高温裂解产生金属纳米颗粒,并将其氧化成金属氧化物纳米颗粒,然后分散于基载液中得到磁性流体。Asuha等^[13]在密闭的高压反应釜中热分解 $[\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6](\text{NO}_3)_3$ 制得到粒径为37~50 nm、饱和磁化强度为0.366~0.462 A/m的 Fe_3O_4 纳米颗粒。这种方法操作过程简单,可以直接制得 Fe_3O_4 纳米颗粒,而且所得颗粒饱和磁化强度较大,具有广阔的发展前景。但需要解决生产过程中产生NO和 NO_2 有害气体的问题,至于这种方法制备的纳米颗粒分散于水中能否得到稳定的磁性流体有待进一步研究。

Kikuchi等^[14]在高温下剧烈搅拌乙酰丙酮铁、油酸以及油胺的混合液,经一定时间陈化后,将混合液迅速加热,在不同的条件下制得平均粒径为5~12 nm的磁性颗粒。将油酸包覆的磁性颗粒分散在三氯甲烷中,并加入两亲聚合物对其磁性颗粒表面进一步改性,改性后的颗粒再分散于水中,制得了稳定的磁性流体。该磁性流体在用于体内热疗及癌症治疗时,取得了理想效果。采用这种方法对纳米颗粒进行双层包覆,可以制备出稳定的纳米磁性流体,具有良好的应用前景。

由于制备过程中需要使用溶剂,使得热分解法有一个比较明显的缺点,即所选择溶剂的沸点限制了实验过程中的热分解温度,导致制备的磁性颗粒尺寸难以调控。针对这个缺陷,部分研究者采用无溶剂热分解法制备尺寸可调控的磁性颗粒。Maity等^[15]在不添加溶剂的条件下,将乙酰丙酮铁、油酸以及油胺的混合液在氩气保护下进行脱水,并在一定温度下反应一段时间,经过处理后得到粒径约为9 nm、饱和磁化强度为0.394 A/m的 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒。采用无溶剂热分解法得到的 Fe_3O_4 纳米颗粒粒径较小且粒径分布容易控制。

总体来说,热分解法可以制备出粒径分布较窄、饱和磁化强度高、稳定性好的纳米磁性流体,但产量较少,不利于批量生产;反应需要在高温高压的条件下进行,对设备要求较高;同时,还要避免在高温下 Fe_3O_4 纳米颗粒被氧化,这进一步增加了实验的难度。

1.1.3 溶胶-凝胶法

采用溶胶-凝胶法制备纳米磁性流体通常是通过两步法进行的。首先,金属醇盐或无机化合物等原料

在特定溶剂中经过水解生成溶胶,溶胶缩聚并经过陈化过程,生成具有一定空间结构的凝胶,然后经过干燥、热处理制得纳米颗粒,最后再将颗粒分散在去离子水中即可得到纳米磁性流体。

采用溶胶-凝胶法制备的磁性纳米颗粒具有过程易控、产物粒径较小且均一、纯度高、不易团聚的优点。Qi等^[16]通过溶胶-凝胶法制得了粒径约为12 nm的 Fe_3O_4 纳米颗粒,并采用X射线衍射(XRD)、TEM等方法进行表征。结果表明, Fe_3O_4 纳米颗粒具有较高的纯度,其形貌接近于球形且粒径分布较窄。Corrado等^[17]以乙酰丙酮铁、2-乙基-1,3-己二醇等为原料,采用溶胶-凝胶法成功地制备了 Fe_3O_4 纳米颗粒,并探究不同乙酰丙酮铁浓度对颗粒性能的影响。结果表明,在一定范围内随着乙酰丙酮铁浓度的增加,颗粒的粒径由15 nm减小至9 nm,饱和磁化强度由0.378 A/m减小到0.311 A/m。Lemine等^[18]将适量的乙酰丙酮铁溶解在甲醇中进行磁力搅拌,再把混合液放置于高压反应釜中,在乙醇超临界条件下,采用溶胶-凝胶法制得粒径为8 nm的 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒,其饱和磁化强度为0.243 A/m,所得纳米颗粒可以应用于生物医学领域。由于需要使用高压反应釜,因此实验条件要求高。

溶胶-凝胶法制得的 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒粒径较小且分布较窄,饱和磁化强度较大,晶型较好,但是反应所采用的原料多是有机化合物,成本高,对人体健康有一定危害,而且处理过程所需时间较长、温度高,实验条件要求较高,不易操作。

将溶胶-凝胶法制备的 Fe_3O_4 纳米磁性颗粒通过超声波分散于去离子水中,即可得到水基磁性流体。但是目前溶胶-凝胶法主要用于制备纳米颗粒,如何通过该法得到稳定性良好的纳米磁性流体,相关报道较少,还有待进一步探究。

1.1.4 水热法

水热法是在高温高压条件下,在密闭的反应釜中,采用水作为介质,将在常压条件下难溶或者不溶的物质溶解,从而使其反应结晶得到 Fe_3O_4 纳米磁性颗粒。紧接着采用两步法,将水热法制备的 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒均匀分散在一定量的去离子水中即可得到水基 Fe_3O_4 纳米磁性流体。

Xuan等^[19]将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解后,滴加 Na_2CO_3 溶液并进行搅拌,然后加入抗坏血酸维生素C作为表面改性剂,接着将溶液转入高压反应釜中反应,反应产物经干燥后得到平均粒径为5 nm的 Fe_3O_4 颗粒,其饱和磁化强度仅为0.027 A/m,远小于包覆前的纳米磁性颗粒(0.356 A/m),而过低的饱和磁化强度会限制纳米磁性流体的使用。Ahmadi等^[20]通过控制反应物的物

质的量比及热处理温度,可得到不同粒径的 Fe_3O_4 纳米颗粒,颗粒的饱和磁化强度也在 0.142~0.176 A/m 之间变化。研究表明, Fe_3O_4 纳米颗粒的物理尺寸、饱和磁化强度随着水热温度的升高而增大,因此,水热法可以通过改变反应条件、反应物的配比和浓度来调控四氧化三铁纳米颗粒的大小、形状和性能。Gyergyek 等^[21]采用水热法制备 Fe_3O_4 纳米颗粒,并通过改变水热反应条件,将磁性纳米颗粒的大小控制在 9~30 nm 之间,纳米颗粒的饱和磁化强度高达 0.466 A/m。当蓖麻油酸作为改性剂时,不仅可以有效控制纳米颗粒的大小,而且可使磁性流体具备良好的胶体稳定性。

以水热法制备磁性纳米颗粒的突出优点是所得产物结晶度好,粒径较小且可通过改变反应条件来调控产物颗粒的粒径大小。此外,制得的纳米颗粒不需要后期热处理,从而避免了热处理过程中的颗粒团聚问题。但是该方法对反应设备要求较高,无形中增加了生产成本,限制了该方法的工业化应用。

1.1.5 微乳液法

微乳液法是在微乳液中形成微小的纳米级液滴,液滴之间彼此分开且不停地做布朗运动。不同颗粒在相互碰撞时,组成界面的表面活性剂和助表面活性剂的碳氢链能够相互渗入,同时微环境中的物质可以穿过界面进入另一颗粒中,生产 Fe_3O_4 纳米颗粒的化学反应在微环境中进行。该法是制备单分散纳米颗粒的重要途径。按照微乳液中油水比例的不同,微乳液可以分为油包水型(W/O)、水包油型(O/W)和油水双连续型 3 种^[22]。

Okoli 等^[23]采用微乳液法制得大小为 2~10 nm 的 Fe_3O_4 纳米颗粒,并比较了在不同类型微乳液介质中,反应得到的纳米磁性颗粒的性能。在 300 K 时,W/O 微乳液纳米颗粒因较大的粒径与各向异性,致使其饱和磁化强度(约为 0.181 A/m)较 O/W 微乳液纳米颗粒的饱和磁化强度(约为 0.052 A/m)大。Ramesh 等^[24]采用微乳液技术制备了粒径为 10 nm 且具有良好的结晶度的四氧化三铁纳米颗粒。

微乳液法可以制备出粒径小、粒度分布窄的纳米颗粒,但是反应过程较为复杂,而且采用该法能否得到高稳定性的磁性流体还有待进一步探究。鉴于这些原因,微乳液法在磁性流体的制备中使用较少。

1.1.6 其他方法

制备 Fe_3O_4 纳米磁性流体除了上述几种常见的方法之外,还有溶剂热法^[25]、惰性气体冷凝法、超声波分解法^[26]等方法。

以上制备水基 Fe_3O_4 纳米磁性流体方法中,多数是采用两步法,即先制备纳米颗粒,再通过超声波分散于去离子水中。分散过程中不宜采用磁力搅拌,是

因为外加磁场会使纳米颗粒磁化,从而影响其在基载液中的稳定性;一般也不采用机械搅拌,原因是达不到较好的分散效果。各种制备方法均有其自身的优越性,但同时也不可避免地存在着一定的缺陷,具体选择哪种方法需要根据实际情况而定,而且有些制备过程中可能同时采用多种方法^[21]。总体来说,目前化学沉淀法和热分解法可以制备比较稳定的纳米流体,相关报道较多,其他方法在制备纳米颗粒时具有优越性,但是如何制备稳定的纳米流体,还有待进一步探究。

1.2 氟醚油基 Fe_3O_4 纳米磁性流体的制备

油基磁性流体的制备方法较多,其中很多与水基磁性流体的制备方法类似,但是在制备过程中选择的表面活性剂种类以及基载液有所区别。而化学共沉淀法和机械分散法是制备高稳定性油基磁性流体的良好途径^[27]。

由于油基磁性流体具有密封效果好、零泄漏、摩擦小、寿命长、可靠性高等诸多特有性能,因而具有极其重要的应用价值。磁性流体密封是其最成功的应用之一^[28-29],此外在润滑方面也具有广泛的应用^[30-31]。近期有学者通过研究发现,变压器油基纳米磁性流体比纯变压器油具有更高的介质击穿强度和传热效率,在高压设备绝缘和除热领域中能取得更佳的应用效果^[32-33]。普通油基磁性流体的制备已经比较成熟,但其性能目前仍无法满足苛刻环境下的应用要求。氟醚油基磁性流体作为一种具有特殊性能的油基磁性流体,可在苛刻环境下表现出优于其他油基磁性流体的性能,将在未来的研究中占据着举足轻重的地位,对其制备过程进行深入探究具有重要的意义。

氟醚油基磁性流体同样由 3 部分组成:纳米磁性颗粒、氟碳表面活性剂、基载液氟醚油。其中氟醚油是一种聚合物,常温下为油状液体,具有优异的化学惰性、稳定性、耐氧化性、抗腐蚀性、不燃性、介电性能、润滑性能等一系列特性,可以应用在苛刻环境中。同时,氟碳表面活性剂也具有独特性能,主要是“三高”“两憎”,即高表面活性、高耐热稳定性及高化学稳定性,其含氟烃基既不溶于水,也不溶于油^[34],所以氟醚油基磁性流体在密封、润滑应用方面效果更佳。因此,制备出稳定性好、饱和磁化强度大的氟醚油基纳米磁性流体具有极为重要的理论及实践意义,特别是在一些特殊领域,如高温高压环境下轴承的密封,但是目前关于这方面的研究较少。

氟碳表面活性剂的性质会影响氟醚油基磁性流体的稳定性,因此氟碳表面活性剂的选择尤为重要。崔红超等^[35]对全氟聚醚酸(FMS)等碳氢烃类和有机硅类表面活性剂的密度、溶解性能、表面张力随温度的

变化以及黏温性能等几个方面进行了实验研究,从而确定了氟碳基磁性流体的制备条件。

目前,氟醚油基 Fe_3O_4 纳米磁性流体的制备方法主要是两步法,其中磁性纳米颗粒的制备主要通过化学共沉淀法。Kim 等^[36]以 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$ 为沉淀剂,采用化学沉淀法制备氮化的全氟烷基磺酰胺和氟脂肪族聚合物酯

功能化的氟油基磁性流体,并应用于密封技术,取得了理想的效果。王凡等^[37]以氟醚酸作为表面活性剂,采用化学共沉淀法并通过球磨得到氟醚酸包覆的 Fe_3O_4 磁性颗粒。将氟醚酸包覆的 Fe_3O_4 磁性颗粒通过超声分散到氟醚油载液中,球磨后得到均一、稳定的氟醚油基磁性流体,其饱和磁化强度为 0.287 A/m,这种磁性流体具有极好的稳定性和耐酸碱腐蚀性。颜琦等^[38]也采用化学共沉淀法制备了氟醚酸包覆的 Fe_3O_4 纳米磁性颗粒,并分散于氟醚油中,制备了饱和磁化强度高达 0.289 A/m 且具有耐高温、耐酸碱腐蚀等优异特性的氟醚油基磁性液体,并可成功应用于高温转动轴密封环境中。

采用化学共沉淀法制备氟醚油基 Fe_3O_4 纳米磁性流体比较简单、高效,但是同样也要解决纳米颗粒团聚的问题,以及如何将磁性纳米颗粒均匀地分散于氟醚油中。

1.3 其他铁氧体纳米流体的制备方法

除了 Fe_3O_4 纳米颗粒,尖晶石型纳米铁氧体 MFe_2O_4 (M 为 Co、Mn、Ni、Zn 等金属元素)因其导热系数大等显著的特点,也吸引了广大研究者的兴趣^[39]。尖晶石型铁氧体磁性纳米颗粒在基础科学研究中有着重要的意义,尤其是在磁学性质与晶体化学关系方面^[40]。

1.3.1 钴铁氧体纳米磁性流体

钴铁氧体纳米磁性流体具有优异的磁性能、较高的化学稳定性、较大的机械强度以及高立方磁晶各向异性,且对生物毒副作用小,因而可以用于热疗等生物领域^[41]。正是因为钴铁氧体具有如此多的特性,其制备方法已经得到深入的研究,其中化学共沉淀法、微波法、分解法等制备方法应用较为广泛。

Nabeel 等^[42]按一定比例混合硝酸钴和硝酸铁的水溶液,采用化学共沉淀法制备钴铁氧体磁性液体,以油酸为表面活性剂,使钴铁氧体纳米颗粒稳定存在于悬浮液中,减少颗粒团聚,并对钴铁氧体纳米磁性流体对超声波传播的响应进行了一系列的实验研究,从而了解钴铁氧体纳米颗粒在水中的行为及其相互作用。

为了克服化学共沉淀法的团聚问题,Hosseinabadi 等^[43]采用新颖的微波加热均相沉淀法,所得的 CoFe_2O_4

纳米流体颗粒纯度高、粒径为 (15.2 ± 5.2) nm,经过超声处理后,在一定程度上减少了团聚,得到稳定的纳米磁性流体。该磁性纳米流体产生的磁泳力用于分离牛血清蛋白和大肠杆菌的混合物。

Celik^[44]采用非水解热分解法制备了不同粒径的 CoFe_2O_4 磁性纳米颗粒。首先,将乙酰丙酮铁、乙酰丙酮钴和 1,2-十六烷二醇置于油酸和油胺表面活性剂中进行化学还原反应得到 CoFe_2O_4 纳米颗粒,然后,将其分别分散在苯基醚、二苄醚、辛基醚溶液中制备得到 3 种不同的单分散 CoFe_2O_4 磁性纳米流体。在此基础上,进一步探究不同粒径的 CoFe_2O_4 磁性流体在热疗应用中的加热能力。采用该法可以制得稳定性良好的 CoFe_2O_4 磁性流体,但是所需原料成本较高。

目前钴铁氧体纳米磁性流体制备方法较多,除了上述常用的方法外,还有水解法^[45]、湿磨法^[46]等。

1.3.2 锰铁氧体纳米磁性流体

锰铁氧体纳米磁性流体具有良好的稳定性、高的传热速率以及导热系数,被认为是未来的热传递液体,在增强热传导方面显示出巨大的潜力。

锰铁氧体通常使用化学共沉淀法和溶剂热法制备。化学共沉淀法成本低、操作简单,然而所得颗粒的尺寸大小和粒度分布较难控制。为了克服这一缺点,人们在原有共沉淀方法的基础上进行了一些改进,如超声化学共沉淀法和微波辅助共沉淀法^[47]。

Aishwarya 等^[48]采用低温共沉淀法制备锰铁氧体磁性纳米颗粒,用柠檬酸对纳米颗粒进行表面改性,并将其分散在丙二醇中,制备了锰铁氧体磁性流体,还研究了纳米颗粒浓度、温度等条件对流体热导率及分散黏度产生的影响。结果表明,温度升高,相对黏度增大,然而温度对导热系数影响却较小。Vardhan 等^[49]也以同样的方法制备锰铁氧体纳米颗粒,并将柠檬酸功能化的锰铁氧体纳米颗粒分别分散到乙二醇以及乙二醇和水混合液中,得到纳米磁性流体,并且研究这 2 种基液的锰铁氧体纳米流体的黏度和热导率等输运特性与纳米颗粒体积、浓度和温度的关系。尽管锰铁氧体纳米磁性流体在导热方面具有重要意义,但是目前有关锰铁氧体纳米磁性流体的制备方法还需要进一步的发展,并不断拓展其新的应用领域。

Stoia 等^[50]采用溶剂热法,以 1,2-丙二醇作为溶剂、KOH 作为沉淀剂,制得饱和磁化强度高达 0.264 A/m 的锰铁氧体纳米颗粒,颗粒分散性较好,大小、形态可控,杂质颗粒较少,但是需要较高的反应压力,实验操作复杂,还没有成功制备出纳米磁性流体。

锰铁氧体纳米磁性流体的制备方法还有待进一步改善,如何通过简单易行的方法制备得到高性能的

锰铁氧体纳米磁性流体将是研究的重点。

2 总结及展望

2.1 总结

综上所述,无论是在水基、油基还是铁氧体纳米磁性流体的制备过程中,化学共沉淀法都凸显出极大的优势,实验条件要求低,操作简单,可以较容易地制备稳定、单分散的纳米磁性流体。

热分解法也可以制备较稳定的纳米磁性流体,而且纳米流体中的磁性颗粒粒径较化学共沉淀法制得的小,只是热分解法制备的纳米磁性颗粒多溶于有机溶剂中,制备油基纳米磁性流体较为方便,而水基纳米磁性流体的制备过程较复杂。

溶剂热法、溶胶-凝胶法和微乳液法等主要用于磁性纳米颗粒的制备,对于制备稳定的纳米磁性流体的相关研究较少。

2.2 展望

随着科学技术的迅猛发展,纳米磁性流体的研究已成为材料科学中最引人注目的领域之一。纳米磁性流体的制备方法也越来越成熟,但也面临众多挑战,即如何制备饱和磁化强度较高,且具有超顺磁性的纳米颗粒,以及如何采用简单高效的方法制备出毒性小、分散性好、稳定性高的纳米磁性流体。综合考虑上述的制备方法,未来纳米磁性流体的制备研究主要倾向于以下几点。

1) 化学共沉淀法依然是水基和油基纳米磁性流体的制备都广泛采用的方法,但是需要采用新的手段解决纳米颗粒易团聚的问题,该问题的成功解决对稳定的纳米磁性流体的制备至关重要。水基纳米磁性流体在生物医学领域的应用将会对人类生存具有重大的现实意义,油基纳米磁性流体在润滑、密封领域的应用将会进一步推动相关技术的发展。

2) 不断开发新的制备纳米磁性流体的方法,采用更加绿色环保的工艺制备出无毒无害的产品,并能够大批量生产,从而将纳米磁性流体应用到更加广阔的领域,造福于人类。

3) 虽然目前关于氟醚油基磁性纳米磁性流体研究的相关报道较为缺乏,但由于该磁性流体具有极优的性能,可以应用到苛刻环境中,因而可以预见,它将成为今后磁性流体领域的研究重点。

参考文献(References):

[1] YAMAGUCHI H, IWAMOTO Y. Energy transport in cooling device by magnetic fluid[J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2017, 431:229-236.
[2] XU P, ZENG G M, HUANG D L, et al. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review[J]. Science of the

Total Environment, 2012, 424(4): 1-10.

- [3] KRISHNAN K M. Biomedical nanomagnetism: a spin through possibilities in imaging, diagnostics, and therapy[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2010, 46(7): 2523-2558.
[4] KANDASAMY G, SUDAME A, BHATI P, et al. Systematic magnetic fluid hyperthermia studies of carboxyl functionalized hydrophilic super-paramagnetic iron oxide nanoparticles based ferrofluids [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2017, 514: 534-543.
[5] LI Z, YI P W, SUN Q, et al. Ultrasmall water-soluble and biocompatible magnetic iron oxide nanoparticles as positive and negative dual contrast agents[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(11): 2387-2393.
[6] LYER S, SINGH R, TIETZE R, et al. Magnetic nanoparticles for magnetic drug targeting[J]. Biomedizinische Technik Biomedical Engineering, 2015, 60(5): 465-475.
[7] 陈莉莉. 纳米 ZnO 和 Fe₃O₄ 颗粒的制备及应用[D]. 苏州: 苏州大学, 2007.
[8] ABARESHI M, GOHARSHADI E K, ZEBARJAD S M, et al. Fabrication, characterization and measurement of thermal conductivity of Fe₃O₄ nanofluids [J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2010, 322(24): 3895-3901.
[9] BAGHELI S, FADAFAN H K, ORIMI R L, et al. Synthesis and experimental investigation of the electrical conductivity of water based magnetite nanofluids[J]. Powder Technology, 2015, 274: 426-430.
[10] 陈晓青, 张俊山, 杨娟玉, 等. 双层表面活性剂分散制备水基磁流体[J]. 无机化学学报, 2003, 19(5): 547-551.
[11] WANG Y M, CAO X, LIU G H, et al. Synthesis of Fe₃O₄, magnetic fluid used for magnetic resonance imaging and hyperthermia [J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2011, 323(23): 2953-2959.
[12] LI Z, TAN B, ALLIX M, et al. Direct coprecipitation route to monodisperse dual-functionalized magnetic iron oxide nanocrystals without size selection[J]. Small, 2008, 4(2): 231-239.
[13] ASUHA S, SUYALA B, SIQINTANA X, et al. Direct synthesis of Fe₃O₄ nanopowder by thermal decomposition of Fe-urea complex and its properties[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2011, 509(6): 2870-2873.
[14] KIKUCHI T, KASUYA R, ENDO S, et al. Preparation of magnetite aqueous dispersion for magnetic fluid hyperthermia[J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2011, 323(10): 1216-1222.
[15] MAITY D, CHOO S G, YI J, et al. Synthesis of magnetite nanoparticles via a solvent-free thermal decomposition route [J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2009, 321(9): 1256-1259.
[16] QI H Z, YAN B A, LU W, et al. Anon-alkoxide sol-gel method for the preparation of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles[J]. Current Nanoscience, 2011, 7(3): 381-388.
[17] CORRADO S, GUALTIERI A F, ASCRDI A, et al. Structural characterization and functional correlation of Fe₃O₄ nanocrystals obtained using 2-ethyl-1, 3-hexanediol as innovative reactive solvent in non-hydrolytic sol-gel synthesis[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 207(1): 337-349.
[18] LEMINE O M, OMRI K, ZHANG B, et al. Sol-gel synthesis of 8 nm magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles and their magnetic properties [J]. Superlattices & Microstructures, 2012, 52(4): 793-799.

- [19] XUAN S, HAO L, JIANG W, et al. Preparation of water-soluble magnetite nanocrystals through hydrothermal approach[J]. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, 2007, 308(2): 210–213.
- [20] AHMADI S, CHIA C H, ZAKARIA S, et al. Synthesis of Fe_3O_4 nanocrystals using hydrothermal approach[J]. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, 2012, 324(24): 4147–4150.
- [21] GYERGYEK S, MAKOVEC D, JAGODIC M, et al. Hydrothermal growth of iron oxide NPs with a uniform size distribution for magnetically induced hyperthermia: structural, colloidal and magnetic properties[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 694: 261–271.
- [22] MALIK M A, WANI M Y, HASHIM M A. Microemulsion method: a novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials: 1st nano update[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2012, 5(4): 397–417.
- [23] OKOLI C, SANCHEZDOMINGUEZ M, BOUTONNET M, et al. Comparison and functionalization study of microemulsion-prepared magnetic iron oxide nanoparticles[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2012, 28(22): 8479–8485.
- [24] RAMESH R, PONNUSAMY S, MUTHAMIZHCHELVAN C. Synthesis and characteraization of Fe_3O_4 nanoparticles for magnetic hyperthermia application[J]. *AIP Conference Proceedings*, 2011, 1347(1): 19.
- [25] ZHU M, DIAO G. Synthesis of porous Fe_3O_4 nanospheres and its application for the catalytic degradation of xylene orange[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(39): 313–318.
- [26] JULIAN-LOPEZ B, BOISSIERE C, CHANEAC C, et al. Mesoporous maghemite-organosilica microspheres: a promising route towards multifunctional platforms for smart diagnosis and therapy[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(16): 1563–1569.
- [27] CHEN B, FAN Y G, ZHOU S P. Study on preparation of oil-based Fe_3O_4 nano magnetic fluid[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 148/149: 808–811.
- [28] ZHANG P, LEE K H, LEE C H. Wear behavior of rotary lip seal operating in a magnetorheological fluid under magnetic field conditions[J]. *Journal of Tribology*, 2017, 140(2): 022201–1–8.
- [29] TOMIOKA J, MIYANAGA N. Blood sealing properties of magnetic fluid seals[J]. *Tribology International*, 2017, 113: 338–343.
- [30] ZHANG Y, WANG J, ZHANG X, et al. Effects on magnetic-fluid-lubricated oil-film bearings by magnetic field[J]. *Lubrication Engineering*, 2015, 40(10): 65–69.
- [31] LI X, SHINSHI T, HIJIKATA W, et al. Development of a suspension type sliding planar motion table using magnetic fluid lubrication[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2016, 87(6): 065003.
- [32] LYU Y, RAFIQ M, LI C, et al. Study of dielectric breakdown performance of transformer oil based magnetic nanofluids [J]. *Energies*, 2017, 10(7): 1025.
- [33] TIMKO M, RAJNAK M, KOPCANSKY P, et al. Dielectric relaxations in a transformer oil-based magnetic fluid[J]. *Magnetohydrodynamics*, 2017, 53(2): 365–371.
- [34] 卢海燕. 氟碳表面活性剂的合成及性能研究[D]. 武汉:华中师范大学, 2014.
- [35] 崔红超, 李德才, 王翠. 两种磁性液体用氟碳表面活性剂性能的实验研究[J]. *功能材料*, 2011(8): 1403–1406.
- [36] KIM J H, PARK K B, KIM K S. Preparation and characterization of silicone and fluorine-oil-based ferrofluids[J]. *Composites Research*, 2017, 30(1): 41–45.
- [37] 王凡. 氟碳化合物基磁性液体制备及性能研究[D]. 北京:北京交通大学, 2013.
- [38] 颜琦, 陈芳, 钱坤, 等. 用正交试验制备的高饱和磁化强度氟醚酸包覆 Fe_3O_4 纳米颗粒[J]. *磁性材料及器件*, 2017, 48(4): 10–14.
- [39] AUGUSTIN M, BALU T. Synthesis and characterization of metal (Mn, Zn) ferrite magnetic nanoparticles[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2015, 2(3): 923–927.
- [40] ZI Z, SUN Y, ZHU X, et al. Synthesis and magnetic properties of CoFe_2O_4 ferrite nanoparticles[J]. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, 2009, 321(9): 1251–1255.
- [41] SHARIFI I, SHOKROLLAHI H, AMIRI S. Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications [J]. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, 2012, 324(6): 903–915.
- [42] NABEEL R M, HEMALATHA J. Magnetic and ultrasonic studies on stable cobalt ferrite magnetic nanofluid[J]. *Ultrasonics*, 2014, 54(3): 834.
- [43] HOSSEINANADI H A, EDRISSI M. Novel method for the synthesis of CoFe_2O_4 magnetic nanofluid and its application for the size-based separation of BSA and E. coli mixture [J]. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 2015, 45(12): 1889–1896.
- [44] CELIK O, CAN M M, FIRAT T. Size dependent heating ability of CoFe_2O_4 nanoparticles in AC magnetic field for magnetic nanofluid hyperthermia[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16(3): 1–7.
- [45] ARTUS M, TAHAR L B, HERBST F, et al. Size-dependent magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles prepared in polyol[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2011, 23(50): 506001.
- [46] KAMALI S, POURYAZDAN M, GHAFARI M, et al. Magnetization and stability study of a cobalt-ferrite-based ferrofluid[J]. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, 2016, 404: 143–147.
- [47] LIU Y, CAO C. Enhanced electrochemical performance of nano-sized LiFePO_4/C synthesized by an ultrasonic-assisted co-precipitation method[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(16): 4694–4699.
- [48] AISHWARYA V, SUGANTHI K S, RAJAN K S. Transport properties of nano manganese ferrite-propyleneglycol dispersion (nanofluids): new observations and discussion [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, 15(7): 1–14.
- [49] VARDHAN P V, SUGANTHI K S, MANIKANDAN S, et al. Nanoparticle clustering influences rheology and thermal conductivity of nano-manganese ferrite dispersions in ethylene glycol and ethylene glycol-water mixture[J]. *Nanoscience & Nanotechnology Letters*, 2014, 6(12): 1–7.
- [50] STOIA M, PACURARIU C, MUNTEAN E C. Thermal stability of the solvothermal-synthesized MnFe_2O_4 nanopowder[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2016, 163(10): 1–8.