

Preliminary Study on Preparation of Highly Dispersed Magnetic Nanoparticles by Magnetic Stirring based on TRIZ Theory

Shifa WANG Jin TIAN Chongyi LI HUFeng LIU Qikai LI Fengming WANG
College of Electronic and Information Engineering, Chongqing Three Gorges University, Chongqing, 404000

Abstract

Based on TRIZ theory, a method for preparing highly dispersed magnetic nanoparticles by magnetic stirring is proposed in this paper. In the preparation of highly dispersed magnetic nanoparticles, magnetic stirrers and magnetite stirrers are used. The magnetic precursor materials are adsorbed by the stirrers and can not be fully dissolved in the solution. This agglomeration also makes the phenomenon of nanoparticles agglomeration more obvious, and this agglomeration affects the properties of nanomaterials and their later applications. Combining with TRIZ theory, the problem of agglomeration of nanoparticles was proposed to provide guarantee for the preparation of highly dispersed magnetic nanoparticles.

Key Words

TRIZ Theory, Highly Dispersed Magnetic Nanomaterials, Magnetic Stirrer

DOI:10.18686/jyfs.v1i2.560

基于 TRIZ 理论的可磁力搅拌制备高分散磁性纳米颗粒的方法 初探

王仕发 田金 李重毅 刘虎风 李其凯 汪凤鸣
重庆三峡学院电子与信息工程学院, 重庆, 404000

摘要

本文基于 TRIZ 理论提出了关于解决磁力搅拌制备高分散磁性纳米颗粒的方法。在制备高分散磁性纳米颗粒的时候会用到磁力搅拌器和磁石搅拌子, 有磁性的前驱体材料会被搅拌子吸附而不能充分的溶解于溶液中, 进而也致使了纳米颗粒团聚的现象更明显, 而这种团聚会影响纳米材料的性质和后期的应用。结合 TRIZ 理论, 提出解决纳米颗粒团聚的难题, 为制备高分散的磁性纳米颗粒提供保障。

关键词

TRIZ 理论; 高分散磁性纳米材料; 磁力搅拌器

1. 引言

磁性材料因为其大量优越的物理化学性能而备受研究者的关注, 例如高饱和度、化学稳定性、各向异性和毒性小等优点, 由于这些特点使得这类材料在微波吸收材料、磁悬浮列车、光催化剂、污水处理、核磁共振和信息存储等方面有超高的使用价值。由于磁性材料在航空航天、工业生产、民生工程以及医疗等众多领域都具有广泛的应用, 而且磁性纳米颗粒比块状材料表现出了更加优越的性能, 因此制备出高分散的磁性纳米颗粒成为科研人员争相研究的课题^[1]。然而, 传统的制备磁性纳米颗粒的方法却不能制备出符合要求的纳米材料, 传统制备纳米颗粒的方法容易发生严重的团聚, 而

且颗粒间极易粘连, 因此将磁性纳米材料的物理化学性能降低了很多个档次, 限制了其在各个领域中的应用。

采用溶胶凝胶法借助磁力搅拌器制备高分散的纳米材料是目前科研工作者们经常采用的手段之一, 溶胶凝胶法需要的设备简单、成本低, 而且易于合成, 该方法几乎可以合成所有的氧化物纳米材料^[2,3]。磁力搅拌器是利用了磁场的同性相斥、异性相吸的原理, 将磁场推动放置在容器中带动具有磁性的搅拌子进行圆周运转, 这样就可将前驱体液体转动起来, 让前驱体充分融合进行反应。搅拌器中配有加热装置, 根据不同的材料需要的聚合温度对前驱体进行加热并控制温度, 最后聚合为凝胶。此方法用来制备高分散纳米材料却行不通, 搅拌子会将有磁性的前驱体吸附, 致其无法均匀分散, 无法制备出高分散的磁性纳米颗粒, 如图 1 所示。

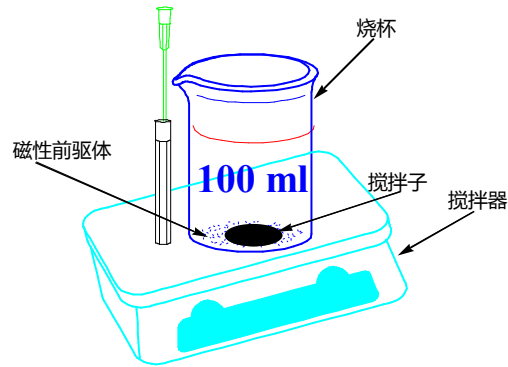


图 1 磁力搅拌制备纳米材料

本文基于 Triz 创新方法理论的思想^[4], 通过功能分析、矛盾矩阵分析以及物场模型、标准解分析, 最终获得了最佳的解决方案, 为后续合成高分散磁性纳米粒子提供参考。

2. 功能分析

功能分析包括组件分析、相互作用分析和功能建模三个部分。

2.1 组件分析

在本系统中, 主要的系统组件有搅拌子、烧杯、水、搅拌器和磁性前驱体, 而超系统组件是人, 如表 1 所示。

表 1 磁力搅拌系统的组件分析

功能系统	系统组件	超系统组件
磁力搅拌器	搅拌子	人
	烧杯	
	水	
	搅拌器	
	磁性前驱体	

2.2 相互作用分析

相互作用分析主要研究各系统组件和超系统组件之间是否有接触, 磁力搅拌系统的相互作用分析如表 2 所示。

表 2 磁力搅拌系统的相互作用分析

	搅拌子	烧杯	水	搅拌器	磁性前驱体	人
搅拌子		+	+	-	+	-
烧杯	+		+	+	+	+
水	+	+		-	+	+
搅拌器	-	+	-		-	+
磁性前驱体	+	+	+	-		+
人	-	+	+	+	+	

2.3 功能建模

通过对系统组件和超系统组件的相互作用分析, 我们对其进行了功能建模, 如表 3 所示。

表 3 创建功能模型

功能	评级	性能水平	得分
搅拌子搅拌磁性前驱体	B	I	3
水溶解磁性前驱体	Ax	N	1
搅拌器带动搅拌子	Ax	N	1
烧杯承载溶液	Ax	N	1
人为操作磁力搅拌器	Ad	N	2

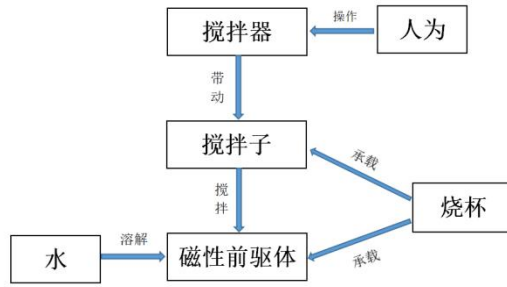


图2 图形化功能模型

3.因果链分析

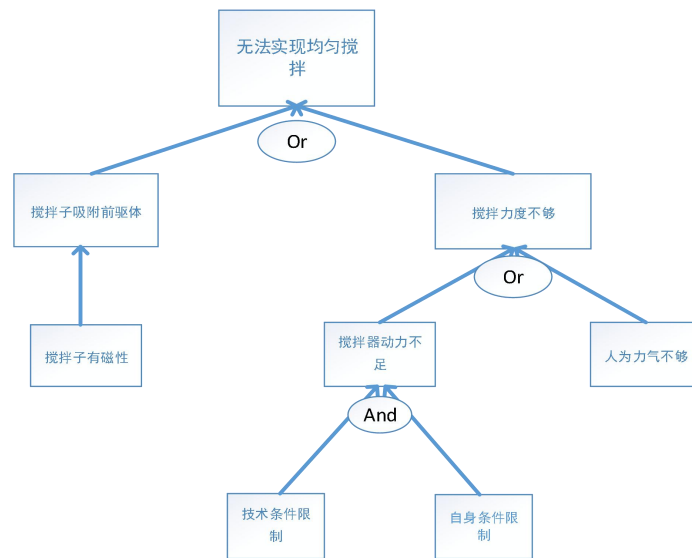


图3 因果链分析

因果链分析：

初始缺点为“无法均匀搅拌”，由此问题我们分析出两种可能造成此问题的因素：搅拌子吸附前驱体或搅拌力度不足。分析搅拌子吸附前驱体这一问题，我们可以得知其根本原因是：搅拌子与磁性前驱体均具有磁性，所以磁性前驱体会吸附于搅拌子上，进而导致制备的磁性纳米颗粒性能下降。再分析搅拌力度不足这一问题，其是由两种可能的因素导致：一为搅拌器动力不足，而造成此问题的根本原因为自身条件限制和技术条件限制；二为当不通过机器，人为操作搅拌磁性前驱体时，人为力度不够。

关键缺点：

在保留磁性的情况下，无法实现将磁性前驱体均匀均匀搅拌使其均匀分散的关键原因是搅拌子与磁性前驱体均具有磁性，所以磁性前驱体会吸附于搅拌子上，进而导致制备的磁性纳米颗粒性能下降。

4.运用 TRIZ 工具解决具体问题

针对因果链分析中找到的关键缺点，主要采用技术

矛盾、物理矛盾、物-场分析、标准解等 TRIZ 工具解决这一问题。

4.1 利用技术矛盾 TRIZ 工具解决搅拌子吸附磁性前驱体问题

1.描述关键问题

溶液中磁性前驱体会被搅拌子吸附，导致磁性前驱体不能均匀分散。

2.TRIZ 技术矛盾：

如果去掉搅拌子；
那么磁性前驱体不会粘附在搅拌子上；
但是这样会导致磁性前驱体无法被搅拌。

3.确定技术矛盾中改善和恶化的参数

·改善参数:磁性前驱体不会粘附在搅拌子上；
·恶化参数:磁性前驱体无法被搅拌。

4.对应工程参数

·搅拌子不会吸附磁性前驱体对应于:30 作用于物体的有害因素

前驱体无法均匀分散对应于:33 可操作性

5.通过查寻矛盾矩阵找到发明原理如下：

2---抽取 25---自服务 28---机械系统替代 39---惰性环境

6.根据发明原理的提示提出解决方案

·根据发明原理 2: 抽取的提示, 应将搅拌子取出。在搅拌制备磁性纳米颗粒的过程中, 搅拌子具有磁性, 磁性前驱体会粘附在搅拌子上, 发生严重团聚现象, 进而导致制备的磁性纳米颗粒性能下降, 因此将搅拌子取出, 能够避免这种严重团聚现象。

·根据发明原理 25: 自服务的提示, 给系统添加自动搅拌的功能, 就可以使磁性前驱体均匀分散。将原设备进行改造, 使其在不依靠搅拌子的情况下, 能够进行自我搅拌并最终达到制备出高分散纳米颗粒的目的。

·根据发明原理 28: 机械系统原理替代的提示, 使用玻璃棒搅拌替代磁力搅拌器。玻璃棒搅拌能够实现搅拌磁性前驱体制备出磁性纳米颗粒的功能, 同时其本身不具有磁性, 不会出现磁性前驱体粘附在搅拌子上, 发生严重团聚的现象。

·根据发明原理 39: 惰性环境的提示, 使用真空冷凝法制备磁性纳米颗粒, 在制备磁性纳米颗粒过程中在真空条件下引入惰性气体为系统营造惰性环境并对材料加热至蒸发温度, 气相的原材料原子与惰性气体原子或分子碰撞, 迅速降低能量而骤然冷却, 最终得到纳米颗粒。

4.2 利用物理矛盾 TRIZ 工具解决搅拌子吸附磁性前驱

体问题

1. 关键问题描述

主要解决搅拌子吸附磁性前驱体问题。

2. 物理矛盾的描述

搅拌子应该被去掉, 因为磁性前驱体不能被均匀分散,

但是,

搅拌子应该被保留, 因为磁性前驱体需要被搅拌。

3.加入导向关键词:

搅拌子在容器内要去掉, 因为磁性前驱体不能被均匀分散。

搅拌子在容器内要保留, 因为磁性前驱体需要被搅拌。

4.确定分离原理:基于空间分离

5.空间分离选择原理为: 原理 2---抽取

6.利用原理 2---抽取原理

解决方案: 在磁性前驱体溶液搅拌过程中, 搅拌子会吸附磁性前驱体, 因此搅拌过程中取出搅拌子, 用玻璃棒进行高速旋转, 可以达到搅拌磁性前驱体溶液的目的。

4.3 利用物场模型、标准解 TRIZ 工具解决搅拌子吸附磁性前驱体问题

1.描述关键问题:

磁性前驱体会被搅拌子吸附, 导致磁性前驱体不能均匀分散。

2.创建有问题的物理模型:

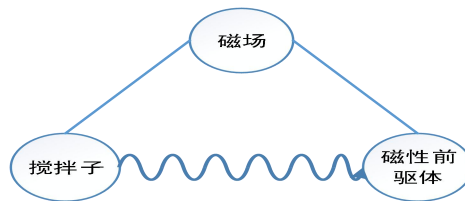


图 4 问题物场模型

3.根据物场模型的类别找到相应的标准解类别

因为物场模型是有害的相互作用, 所以相对应的标准解类别是第 1.2 类。

4.确定相应的标准解, 建立标准解的物场模型以及解决

方案

·在给定的两种物质之间引入第三种物质模型:

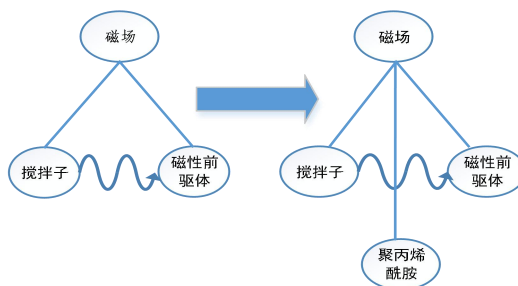


图 5 改进的物场模型

解决方案：往磁性前驱体溶液中加入聚丙烯酰胺。聚丙烯酰胺能形成网络状的结构，然后将磁性前驱体隔开，最后通过烧结掉聚丙烯酰胺的聚合物就能得到高分

散的磁性纳米颗粒。

- 引入场来抵消有害作用模型：

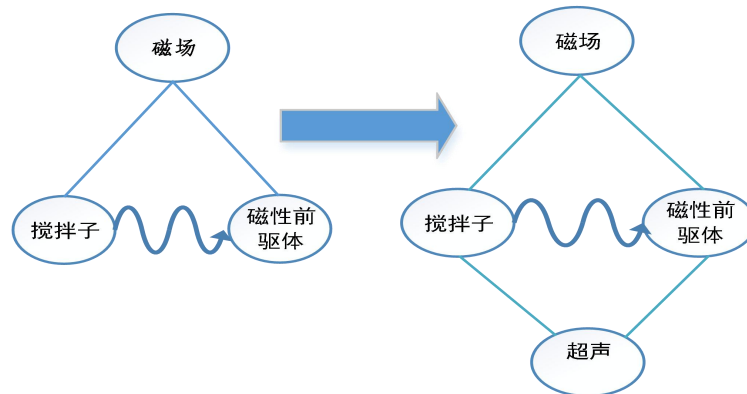


图 6 改进的物场模型

解决方案一：引入超声系统。超声波作用于介质液体时，在负压区内介质分子间的距离会超过液体介质保持不变的临界分子距离，液体介质就会发生断裂，形成微泡，微泡长大变成空化气泡。这种空化气泡在液体

介质中会产生空化作用。空化作用会产生局部的高温高压，并产生巨大的冲击力和微射流，纳米粉体在其作用下，表面能被削弱，从而实现对纳米粉体的分散作用。模型：

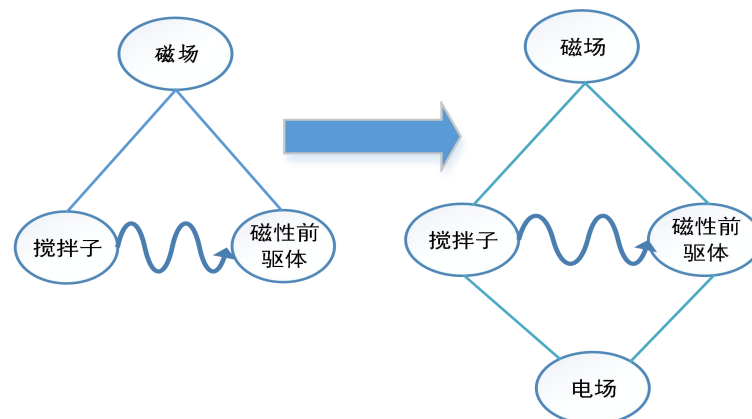


图 7 改进的物场模型

解决方法二：在搅拌器的表面加亥姆霍兹线圈，（亥姆霍兹线圈常用于在实验室中产生均匀电场。）这线圈由两个相互平行的共轴线圈组成。线圈半径为 R ，两线圈间距也为 R ，线圈中通以同方向的相等电流。z 轴为两线圈中轴线，且 $z=0$ 处与两线圈距离相等。此时线圈产生的电场会给予磁性前驱体溶液一个电场力，且电场力的方向与搅拌子对磁性前驱体溶液的吸附力方向相反，只要外加线圈的匝数和外加电流的大小合适，可以使外加线圈产生的电场力与搅拌子对磁性前驱体溶液的吸附力等大。由于外加线圈产生的电场力与搅拌子对磁性前驱体溶液的吸附力等大反向，因此，可以使得磁性前驱体溶液在烧杯中均匀搅拌，且不被搅拌子吸附，不会产生严重的团聚现象，更易于磁性前驱体溶液的均匀分散。

但是这个外加线圈产生电场从而产生电场力的方法有缺点，在理论上可以实现受力平衡抵消搅拌子吸附力，但是实际上，搅拌子总会吸附一些磁性前驱体溶液中的离子，而且受力平衡的临界条件于磁性前驱体溶液的浓度、烧杯形状大小有关，不易于测量需要外加的线圈产生的电场力的大小。所以并不是很理想的解决方法。

5.基于 TRIZ 理论的磁力搅拌制备高分散纳米颗粒的改进工艺

经过以上对传统的磁力搅拌器制备高分散磁性纳米材料的缺点进行分析后，基于 TRIZ 理论，以下提出几种改进方案来解决问题：

方案 1：将搅拌子去掉。通过搅拌器制备磁性纳米

材料必须用到搅拌子,而搅拌子具有磁性,会将前驱体有磁性的一部分粘附住,无法制备出高分散的纳米材料,缺点是没有搅拌子进行搅拌,前驱体就无法充分混合也制不出高分散的纳米材料。

方案 2: 在不需要搅拌子的情况下让前驱体溶液自动旋转起来,这样就避免了磁性前驱体粘附在搅拌子上,也可以让前驱体溶液充分混合,但是这种工艺对技术要求甚高,目前还不能完成。

方案 3: 用玻璃棒代替搅拌子进行人工搅拌,这个方法太过原始,需要大量的人力来进行操作,而且搅拌的效果也不尽人意。

方案 4: 真空+惰性环境,这是真空冷凝制备纳米颗粒的方法,该方法是在真空条件下引入惰性气体,将原材料置入该环境中并加热直到蒸发的温度,使得气相的原材料分子也惰性气体的分子或原子相碰撞,能量迅速降低而发生骤然冷却,最终生成纳米材料。可是这个方法操作极其复杂,对技术含量要求高,最主要的是不能制备超细纳米颗粒。

方案 5: 第三种物质的引入,利用空间分离原理,在磁力搅拌的同时加入网状结构的聚丙烯酰胺,在其完全溶解后,取出搅拌子,随后加入磁性前驱体,待网状结构将之完全吸附后进行加热,网状聚丙烯酰胺迅速收缩,将磁性前驱体框进网状结构中,此时再将搅拌子置入容器中进行搅拌进行进一步的聚合,这样磁性前驱体就不会粘附在搅拌子上。

方案 6: 通过引入场来抵消有害作用

超声系统的引入,如图 8 所示。当超声波作用于介质液体时,在负压区内介质分子间的距离会超过液体的临界分子距离,液体介质此时发生断裂,形成微泡,微泡慢慢长大变成空化气泡。空化气泡在液体介质中产生空化作用,空化作用引起局部的高温高压,伴随着超大的冲击力和微射流,纳米材料在其作用下,表面能减小,从而将纳米材料进行分散。但是无法对超声仪里的溶液进行加热,无法形成凝胶。

B. 亥姆霍兹线圈的引入(亥姆霍兹线圈常来产生均匀电场)。线圈由两个相互平行的共轴线圈构成。其半径为 R , 两线圈的距离也为 R , 线圈中通以同向的电流,两线圈中轴线为 Z 轴,而且 $Z=0$ 处与两线圈距离相等。线圈产生的电场供给磁性前驱体溶液电场力,且电场力的方向与搅拌子对磁性前驱体溶液的吸附力方向相反,此电场力可通过调整线圈的匝数和外加电流的大小进行调整,直到和吸附力的大小相等。这样,就可以使磁性前驱体溶液在烧杯中均匀搅拌,解决问题。但是实际

操作上,却没有那么容易实现,搅拌子还是会吸附一些磁性前驱体溶液中的离子,而且受力平衡的临界条件与溶液的浓度、烧杯的形状和大小均有关系,外加线圈的数量不容易测量。

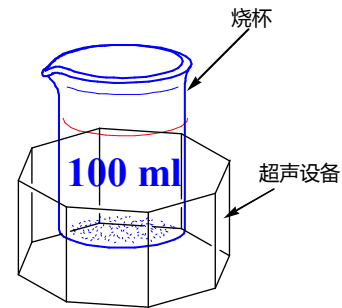


图 8 超声搅拌原理图

综合以上的几个方案,只有方案 5 是最容易有效的解决方案,此方案相比于其他方案成本低、易操作,而且能够正常实现制备高分散磁性纳米颗粒,所以该方案为最终理想解。

6.结束语

高分散的磁性纳米材料具有广阔的应用前景,分析了传统的制备磁性纳米材料工艺的缺点。基于 TRIZ 理论,对制备高分散磁性纳米材料的工艺进行研究和探索,通过对各个方案的对比,最终提出简单易行的改进工艺,可用于高分散磁性纳米材料的制备,以及为该工艺在今后磁性材料制备领域的应用奠定了基础。

参考文献

- [1] Wang, S. , Li, D. , Xiao, Y. , Dang, W. , & Feng, J. Synthesis of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ magnetic nanoparticles by EDTA complex method[J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2017, 91(10): 1981-1986.
 - [2] Wang, S. F. , Lv, H. , Zhou, X. S. , Fu, Y. Q. , & Zu, X. T. Magnetic nanocomposites through polyacrylamide gel route[J]. Nanoscience & Nanotechnology Letters, 2014, 6(9): 758-771.
 - [3] 朱向阳, 倪善, 毕秦岭, 杨良嵘, 邢慧芳. 铁氧体磁性纳米催化剂的制备及其在资源能源领域的应用[J]. 化学进展, 2019, 31: 381-393.
 - [4] 陈光. 中国大陆 TRIZ 研究与推广现状与问题[J]. 管理观察, 2009, 4: 80.
- 资助项目: 重庆三峡学院高等教育教学改革研究项目;
基金号: JGZC1903