

王安蓉 许刚 舒纯军 编著

磁性液体

及其应用

CIXING YETI
JIQI YINGYONG



西南交通大学出版社
[Http://press.swjtu.edu.cn](http://press.swjtu.edu.cn)

内容简介

本书共分6章。第1章概述磁性液体的简介、磁性液体的发展史及研究趋势。第2章介绍磁性液体的制备和影响其稳定性的主要因素。第3章介绍磁性液体的粒径、成分等属性的表征方法。第4章介绍磁性液体的力学、磁学、光学、电学、超声、微波等基本物理性能。第5章概括研究磁性液体的主要理论。第6章简介磁性液体在密封、机械、传感、电子等方面的应用。

本书从实验、理论、应用等多方面介绍磁性液体,可作为相关领域的科学工作者、大学生、研究生以及对其应用感兴趣的技术人员的参考读物。

图书在版编目(CIP)数据

磁性液体及其应用 / 王安蓉, 许刚, 舒纯军编著.
—成都: 西南交通大学出版社, 2010.8
ISBN 978-7-5643-0777-6

I. ①磁… II. ①王…②许…③舒… III. ①磁流体
IV. ①TM271

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第149210号

磁性液体及其应用

王安蓉 许刚 舒纯军 编著

| | |
|-------|---|
| 责任编辑 | 牛君 |
| 封面设计 | 本格设计 |
| 出版发行 | 西南交通大学出版社 (成都二环路北一段111号) |
| 发行部电话 | 028-87600564 87600533 |
| 邮 编 | 610031 |
| 网 址 | http://press.swjtu.edu.cn |
| 印 刷 | 成都蜀通印务有限责任公司 |
| 成品尺寸 | 185 mm×260 mm |
| 印 张 | 10.25 |
| 字 数 | 306千字 |
| 版 次 | 2010年8月第1版 |
| 印 次 | 2010年8月第1次 |
| 书 号 | ISBN 978-7-5643-0777-6 |
| 定 价 | 25.00元 |

图书如有印装质量问题 本社负责退换
版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562

前 言

磁性液体是一种新型的功能材料，是由直径为纳米级的固体磁性颗粒分散在基液中形成的稳定胶体体系。20世纪30年代，Bitter Elmore等人采用 Fe_3O_4 磁性微粒制备了水基磁性液体，但其稳定性较差。20世纪60年代，美国宇航局成功制备出稳定性较佳的磁性液体，从而使磁性液体具有了广泛的实际应用。磁性液体是功能材料中的一支新秀，它既具有固体的磁性，又具有液体的流动性，开拓了固体磁性材料无法胜任的新的应用领域，自诞生以来其潜力不断地得到发挥，在工程技术、生物、医学等领域的众多方面显示出新颖的应用前景。

本书总结了近几十年来国内外科学工作者对磁性液体的研究成果，对磁性液体的发展史，磁性液体的研究趋势，磁性液体的制备方法，研究磁性液体的主要手段，磁性液体的基本物理性能，磁性液体的主要理论及磁性液体在机械、电子、传感等方面的应用等内容作了较为系统的介绍。

本书由王安蓉主编，全书由王安蓉统稿，并由许刚和舒纯军共同完成。全书共分6章，具体编写分工如下：第1章（绪论），王安蓉；第2章（磁性液体的制备），王安蓉；第3章（磁性液体的表征），王安蓉；第4章（磁性液体的基本物理性能），许刚；第5章（磁性液体理论），舒纯军；第6章（磁性液体的应用），王安蓉、许刚、舒纯军。

本书在重庆三峡学院物理与电子工程学院领导以及西南交通大学出版社的大力支持下完成。对此，我们深表感谢！

由于作者学识水平有限，磁性材料的学问博大精深，书中疏漏之处在所难免，望广大读者批评指正。

编者

2010年6月于重庆

目 录

| | | |
|-------|----------------------|----|
| 1 | 绪论 | 1 |
| 1.1 | 磁性液体简介 | 1 |
| 1.2 | 磁性液体的发展史 | 3 |
| 1.3 | 磁性液体研究趋势 | 4 |
| | 参考文献 | 7 |
| 2 | 磁性液体的制备 | 8 |
| 2.1 | 磁性液体制备步骤 | 8 |
| 2.2 | 影响磁性液体稳定性的主要因素 | 10 |
| 2.2.1 | 重力场的作用 | 10 |
| 2.2.2 | 微粒间的相互作用 | 10 |
| 2.2.3 | 磁性微粒的大小 | 11 |
| 2.2.4 | 磁性液体中微粒的体积分数 | 11 |
| 2.2.5 | 磁性液体的 Q 值 | 11 |
| 2.2.6 | 表面活性剂 | 13 |
| 2.3 | 磁性液体的制备方法 | 14 |
| 2.3.1 | Massart 法和自形成法 | 14 |
| 2.3.2 | 表面活性剂磁性液体 | 15 |
| 2.3.3 | 气体蒸发法 | 16 |
| 2.3.4 | 电火花腐蚀法 | 16 |
| 2.3.5 | 热分解法 | 17 |
| 2.3.6 | 复合磁性液体制备方法 | 18 |
| | 参考文献 | 20 |
| 3 | 磁性液体的表征 | 22 |
| 3.1 | 透射电子显微镜和电子衍射分析 | 22 |
| 3.2 | X 射线衍射分析 | 25 |
| 3.3 | XPS 表面成分分析 | 26 |
| 3.4 | EDX 成分分析 | 29 |
| 3.5 | 超声方法 | 30 |
| 3.6 | Mössbauer 谱法 | 30 |
| 3.7 | 电子顺磁共振 | 31 |
| 3.8 | 小角中子散射 | 32 |
| 3.9 | 红外光谱 | 33 |



| | | |
|-------|---------------|----|
| 3.10 | 扫描隧道显微镜 | 34 |
| 3.11 | 正电子湮没谱 | 35 |
| | 参考文献 | 36 |
| 4 | 磁性液体的基本物理性能 | 37 |
| 4.1 | 磁性液体的密度 | 37 |
| 4.2 | 无外磁场时磁性液体的黏滞性 | 39 |
| 4.3 | 磁性液体的力学性能 | 44 |
| 4.3.1 | 伯努里方程 | 44 |
| 4.3.2 | 表面张力 | 45 |
| 4.3.3 | 磁致流变与磁流变液 | 47 |
| 4.3.4 | 复合体磁流变液 | 48 |
| 4.4 | 磁性液体的磁化性能 | 50 |
| 4.4.1 | 在外磁场中的磁化强度 | 50 |
| 4.4.2 | 磁化强度与温度的关系 | 53 |
| 4.4.3 | 高浓度磁性液体的磁化强度 | 56 |
| 4.4.4 | 超顺磁性与相变 | 57 |
| 4.5 | 磁性液体的热学性能 | 62 |
| 4.6 | 磁性液体的超声传播 | 64 |
| 4.6.1 | 传播速度的各向异性 | 64 |
| 4.6.2 | 异常衰减 | 66 |
| 4.6.3 | 色散性质 | 68 |
| 4.7 | 磁性液体的电学性能 | 69 |
| 4.7.1 | 直流性质 | 69 |
| 4.7.2 | 交流性质 | 70 |
| 4.8 | 磁性液体的光学性能 | 73 |
| 4.8.1 | 双折射效应 | 73 |
| 4.8.2 | 法拉第效应 | 74 |
| 4.8.3 | 线二向色性 | 75 |
| 4.8.4 | 圆二向色性 | 76 |
| 4.8.5 | 线偏振作用 | 76 |
| 4.8.6 | 光的透射强度变化 | 76 |
| 4.9 | 复合磁性液体的微波特性 | 79 |
| 4.9.1 | 微波吸收 | 79 |
| 4.9.2 | 微波调制 | 81 |
| | 参考文献 | 83 |
| 5 | 磁性液体理论 | 86 |
| 5.1 | 磁介质 | 86 |

| | |
|---------------------------------|------------|
| 5.1.1 磁化强度矢量和磁场强度矢量 | 86 |
| 5.1.2 磁介质的磁化规律 | 89 |
| 5.2 磁性液体的微结构 | 94 |
| 5.2.1 磁性微粒的相互作用 | 94 |
| 5.2.2 非磁性微粒的相互作用 | 99 |
| 5.2.3 磁性液体中的有序结构 | 102 |
| 5.2.4 非磁性微粒的有序排列 | 104 |
| 5.3 磁性液体的磁性 | 106 |
| 5.3.1 平衡态磁化强度 | 107 |
| 5.3.2 交变场中的磁性液体 | 108 |
| 5.4 磁性液体的介电特性 | 111 |
| 5.4.1 介电常数的一般表示 | 111 |
| 5.4.2 磁-电方向效应 | 114 |
| 5.4.3 团聚体的介电常数 | 118 |
| 5.5 磁性液体中的声传播 | 118 |
| 5.5.1 力学方程 | 119 |
| 5.5.2 声传播 | 121 |
| 5.5.3 声衰减各向异性 | 122 |
| 5.6 磁性液体的光学各向异性 | 124 |
| 5.6.1 一般胶体散射矩阵 | 124 |
| 5.6.2 磁性散射体 Rayleigh 散射矩阵 | 126 |
| 5.6.3 磁光效应 | 127 |
| 参考文献 | 130 |
| 6 磁性液体的应用 | 131 |
| 6.1 磁性液体密封 | 131 |
| 6.1.1 设计考虑 | 131 |
| 6.1.2 密封应用 | 133 |
| 6.2 磁性液体精密抛光 | 135 |
| 6.2.1 一般性质 | 135 |
| 6.2.2 实用举例 | 136 |
| 6.3 磁性液体在传感器中的应用 | 137 |
| 6.3.1 压力传感器 | 137 |
| 6.3.2 开关装置 | 139 |
| 6.3.3 倾斜传感器 | 141 |
| 6.3.4 加速仪 | 142 |
| 6.4 磁性液体磁光的应用 | 143 |
| 6.4.1 磁性液体的磁光效果 | 143 |
| 6.4.2 磁性液体薄膜磁光效果的实验 | 145 |

| | |
|-------------------------|-----|
| 6.4.3 磁场感测器 | 146 |
| 6.4.4 光快门、光调变器 | 147 |
| 6.4.5 光双安定性元件 | 147 |
| 6.4.6 光信号放大器 | 149 |
| 6.5 磁性液体在微波元件上的应用 | 150 |
| 6.6 磁性液体扬声器 | 152 |
| 6.7 超声无损探伤 | 153 |
| 参考文献 | 155 |

1 绪论

1.1 磁性液体简介

磁性液体，又称磁流体，是磁性的纳米微粒分散在基液中形成的稳定胶体体系，是具有磁性、又具有流动性的悬浮液。它的英文名称为 Magnetic fluid, Magnetic liquid, Magnetic colloid, Magnetic suspension 和 Ferrofluid，较常用的名称是 Ferrofluid。

在磁场作用下，磁性液体的性质会发生一系列明显的变化。最简单的现象是当磁铁靠近时，磁性液体将被吸引（图 1.1.1）。这种由磁性微粒悬浮于液体中形成的磁性液体，其基本要求是在重力和磁场作用下能长期、稳定地存在，不发生沉淀和分离，使之具有固体的磁性和液体的流动性。它不但可以发挥固体磁性材料所不能发挥的作用，而且更重要的是可以依据磁性液体特有的某些性能，去开辟更广阔的应用领域。它是一种新型的功能材料，自诞生以来其潜力不断得到发挥，在工程技术、生物、医学等领域的众多方面显示了新颖的应用前景^[1,2]。

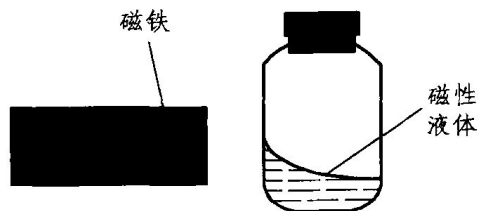


图 1.1.1 磁铁对磁性液体的吸引

磁性液体主要由磁性纳米微粒和基液组成。Fe、Ni、Co 在室温下是固态的铁磁性强磁微粒，然而在 Curie（居里）温度（Fe 为 1 042 K，Ni 为 631 K，Co 为 1 130 K）以上还未熔化时，其铁磁性便消失了。其他铁磁材料也具有类似的仅仅在固态时才呈强磁性的属性。因此，磁性液体的制备不可能简单地通过铁磁材料的熔化而得到。

随着磁性液体制备技术不断发展，超稳定、强磁性以及符合特殊用途的磁性液体层出不穷。磁性液体微粒种类很多。磁性液体按微粒性质可分为：金属单质磁性液体、金属氧化物磁性液体、氮化物磁性液体和复合型磁性液体（添加有特殊用途的纳米非磁性微粒）。在磁性液体中，磁性微粒可以是 Fe_3O_4 粉、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉、单一或复合铁氧体粉、纯铁粉、纯钴粉、铁-钴合金粉和稀土永磁粉等。此外，还有尖晶石型的 Mn、Ni、Mn-Zn 等单组元或多组元磁粉。 Fe_3O_4 ^[3] 微粒是使用得最早、目前仍最广泛采用的磁性微粒。金属磁性材料中的 Fe，Ni，Co，Gd 及其合金，由于铁磁性交换作用，其磁矩远较亚铁磁性的 Fe_3O_4 类铁氧体高，而且金属导热性能优于半导体性的铁氧体，在磁性液体的应用中得到了重视与发展。但是，金属纳米量级的超细微粒极易氧化，化学稳定性远低于铁氧体，这给金属磁性液体的制备带来了困难。

一般的磁性液体加入非磁性的微粒，可制备出有新性能的复合型磁性液体。

磁性液体按基液不同可分为：有机基液磁性液体、水基磁性液体和液态金属（水银）基磁性液体。基液的种类很多，常根据磁性液体的不同用途进行相应选择^[4]。例如，二酯类基液具有低蒸气压性质，适于真空及长期使用，可用于高速密封。此外，当外磁场上升时，其黏滞性将显著增加，产生磁致流变效应，因而还可作为阻尼介质，应用于音频扬声器等。水基液有较高的起始磁导率，价格低廉，可用于磁分离选矿、磁印刷等。此外还有烃类基液、氟碳类基液、聚苯基醚基液等。在选用磁性液体时，基液的种类是应首先考虑的因素，然后才是其他指标。而基液的选用应根据所制备的磁性液体的特点及其用途来进行。一般常用的基液与所制备的磁性液体的特点及用途如表 1.1.1 所示^[5]。

表 1.1.1 磁性液体中的基液

| 基液种类 | 所制备磁性液体的特点及用途 |
|-------|--|
| 水 | pH 可在较宽范围内改变，价格低廉，适用于医疗、磁性分离、显示磁带、磁泡检验 |
| 酯及二酯 | 蒸气压较低，适用于真空及高速密封，润滑性好的磁性液体特别适用于摩擦低的装置及阻尼装置，其他还可用于扬声器及步进马达等 |
| 硅酸盐酯类 | 耐寒性好，适用于低温场合 |
| 碳氢化合物 | 黏度低，适用于高速密封，不同碳氢化合物基液的磁性液体可混合 |
| 氟碳化合物 | 不易燃、宽温、不溶于其他液体，适合于在活泼环境如含有臭氧、氯气的环境中应用 |
| 聚苯基醚 | 蒸气压低、黏度低，适用于高真空和强辐射场合 |
| 水银 | 可做钴、铁-钴微粒基液，饱和磁化强度高，导热性好 |

磁性液体按制备方法、抗团聚方式不同可分为：表面活性剂型磁性液体、离子型磁性液体。磁性液体的制备中有两个关键的问题：一是沉淀作用。由于磁性材料（磁性金属、铁氧体等）的密度大于常规液体（水、硅油等），因此，磁性液体中的磁性介质必须制成纳米微粒，依靠布朗运动来克服重力沉降作用。二是自发团聚。纳米微粒由于粒径小，表面能高，会产生自发团聚。而磁性纳米微粒还另有静磁相互作用，更加剧了自发团聚。团聚的产生会减弱布朗运动，增强重力沉降作用。因此，克服磁性纳米微粒在基液中的自发团聚是获得稳定磁性液体的关键。针对自发团聚问题，解决方法不同，形成了不同的磁性液体制备技术。国内外集中研究较多、较成熟的制备技术主要采用适当的表面活性剂对纳米尺度的磁性微粒进行表面包裹以克服团聚。1981年，Massart 发明了离子型磁性液体（其制备方法称之为 Massart 法），近年来有人称这种磁性液体为电偶层磁性液体。Massart 法的基本原理为：将共沉淀法制备的磁性纳米微粒进行零电荷处理和抗蚀处理后，在酸性或碱性水基介质中吸附 H^+ 或 OH^- ，依靠同种电荷的相互排斥作用克服磁性微粒间的自发团聚，从而形成稳定的磁性液体。制备无表面活性剂磁性液体可以简化制备工艺，减少材料的消耗，降低污染，特别是在生命科学和一些具有特殊要求的应用中不受限于表面活性剂

的存在所引起的包埋作用的影响。由于这种磁性液体的形成机理与常规的由表面活性剂包裹磁性纳米微粒的磁性液体不同,因而呈现出一些新的特性,开拓了一个涉及物理、化学以及生物医学等新的交叉领域。

1.2 磁性液体的发展史

制备磁性液体的最初尝试可以追溯到 2 个多世纪以前,1779 年, Goman Knight 试图在水中悬浮铁粉末以获得磁性液体,但是,在很短的时间内就出现了颗粒沉淀,这个尝试没有成功。现在制备磁性液体的方法虽然已经大大完善,但其基本原理是类似的,即磁性液体由磁性固体微粒与非磁性的液体结合而成^[6]。最早的磁性液体是 1938 年 W. C. Elmore 用铁氧体制得的水基磁性胶体。这种磁性液体采用化学共沉淀法制备磁性微粒,并以水作为分散相基液,为了避免沉淀的产生,还加入了肥皂作为表面活性剂。W. C. Elmore 制备的磁性液体符合 Langevin 方程。目前广为研究的仍是这种由磁性微粒、基液和表面活性剂组成的磁性液体。

1965 年,美国国家航空与航天局(NASA)的 S. S. Papell^[7]着手于宇航服可动部位密封和火箭用的液体燃料在失重情况下如何从燃料罐向发动机输送的研究,研制了磁性液体并取得了专利。这种磁性液体用油酸做表面活性剂,采用烃类基液和 Fe_3O_4 粉,具有良好的稳定性,成功用于宇宙飞船和宇航服的可动密封以及失重状态下液体的传输。磁性液体所表现出的固体磁性材料难以具有的特殊性质以及由此而开拓的应用领域引起了国际科学界的极大关注。美国、日本和前苏联在这方面的研究工作都取得了十分迅速的发展。从 1960 年至 1979 年,在这个领域中发表的专利就达到 262 项,发表文章 800 篇,所涉及的领域不仅有物理、化学这样的基础学科,还有不少工业部门,如机械、电气、化工、矿业、医疗等行业,使磁性液体的应用进入了实用阶段。

到 20 世纪 90 年代,商品磁性液体已达到表 1.2.1 所列指标^[8]:

表 1.2.1 商品磁性液体的物理性质

| | |
|--------------------------------|---|
| 蒸发速度 (80 °C) | $10^{-9} \sim 10^{-4} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ |
| 饱和磁化强度 | 0.4 ~ 80 kA·m |
| 黏滞度 (27 °C) | $10^{-3} \sim 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ |
| 电阻率 (100 nA, 27 °C) | $10^5 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{m}$ |
| 微粒粒径 | 4 ~ 10 nm |
| 热传导 (27 °C) | 90 ~ 600 W·K |
| 初始磁化率 ($M = 8 \text{ kA/m}$) | 0.50 ~ 0.75 |
| 磁导率 | 1.06 ~ 1.4 |
| 密度 | $0.9 \sim 2.5 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ |

1981年, R. Massart 制备了不用表面活性剂作为微粒悬浮的稳定剂, 而依靠静电斥力的方法使磁性微粒稳定悬浮的离子型磁性液体^[9]。此种磁性液体具有很独特的性质, 即使是在无外磁场作用的情况下, 也能表现出类似液晶的各向异性^[10]。表面活性剂型磁性液体是通过表面活性剂对磁流体进行双层包裹以达到稳定分散, 对于生物、医学领域的磁流体而言, 这种方法的缺点是纳米微粒与高分子材料复合过程中, 表面活性剂被包裹在微球中而难以被除去, 对人体或生物活性体有比较大的影响^[11-15]。而离子型磁性液体无此缺点。20世纪70~80年代, 金属型磁性液体研制出来^[18-21]。90年代, 氮氧化铁磁性液体研制出来^[22]。磁性液体制备技术不断发展, 目前, 超稳定、强磁性以及符合特殊用途的磁性液体层出不穷。

1.3 磁性液体研究趋势

磁性液体的出现极大地发展了磁性材料的应用范围。磁性液体(包括复合磁性液体)作为新型的功能材料, 许多潜力尚有待进一步探索和发现。未来关于磁性液体的研究大致有如下几个方面值得注意:

(1) 在应用上侧重于磁性液体的声、光和微波特性的开发。在外磁场作用下, 磁性液体中的磁性微粒将沿磁场方向形成链状排列, 从而成为各向异性的液体介质。声波、光波和微波在各向异性介质中传播时, 将产生一系列各向异性效应, 如超声波传播速度与衰减的各向异性, 光波与微波的法拉第效应、双折射效应和二向色性等。根据各向异性, 预计可设计出新型器件。

(2) 对复合磁性液体、离子型磁性液体、多分散体系的磁性液体这三类新型磁性液体的基本性质进行深入全面的研究。在较低梯度的磁场(8 kA/m左右)作用下, 复合磁性液体中微米量级大小的非磁性颗粒会形成有序排列, 对应不同的磁场条件, 会出现不同形式的排列结构。复合磁性液体中的非磁性小球的取向排列势必产生相应变化的声波、微波和光波传播的各向异性。因此, 使用复合磁性液体, 可方便地由外磁场调制声波、微波和光波的传播性质^[23]。

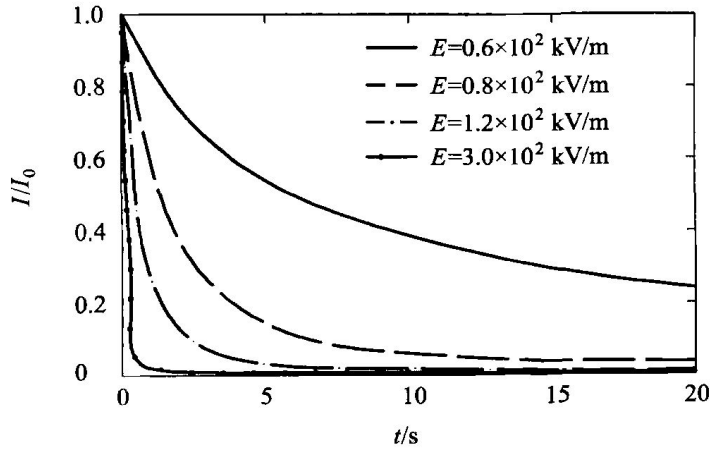
对离子型磁性液体的特性研究在20世纪80年代才逐渐开展起来, 由于和传统的磁性液体的形成机制不同, 它因而具有很不一样的性质。对其新性质的揭示和理论研究尚处于起步阶段。这是一个新的物理、化学以及生物、医学的交叉领域^[23-24], 无疑会成为磁性液体的研究热点。在实验及机理的研究上都面临一系列值得探讨的课题。

多分散体系的磁性液体, 由于微粒的尺寸大小不同, 大微粒与小微粒之间存在场致结构力, 使其磁化性质与单元磁性液体不同^[25]。

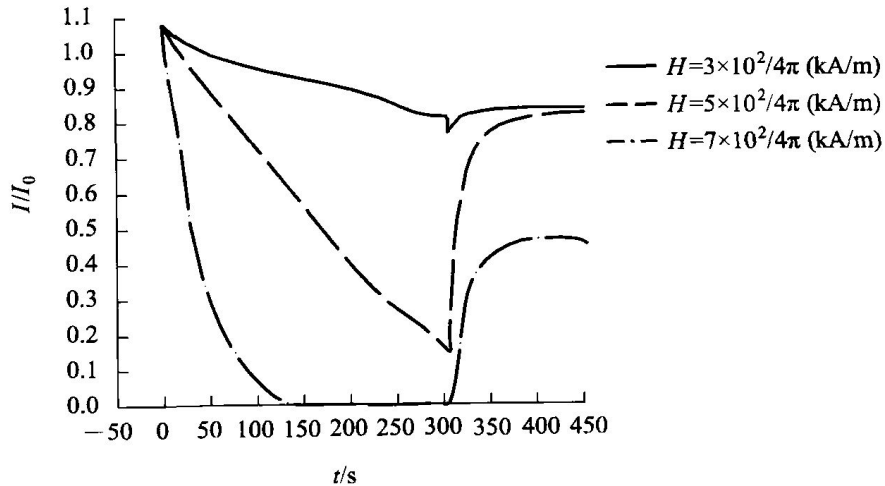
(3) 对磁性液体与超微颗粒、电流变液的研究相互影响。磁性液体中的磁性微粒在纳米量级, 正是1~100 nm的超微颗粒的研究范围。磁性液体的制备首先得从获取磁性超微颗粒入手。因此, 磁性液体也可看做超微颗粒研究领域的延伸或分支^[26], 对磁性超微颗粒的深入研究势必促进磁性液体的发展。

电流变液是由尺度为1~100 μm的介电微粒和不导电的液体组成的悬浮液, 是20世纪80年代以来液态物理研究中最引人注目的领域之一。这种液体的特点是, 在电场作用下, 其黏滞性可发生很大的变化。当外加电场达到 10^3 V/mm左右时, 在很短的时间内(一般为毫秒量

级) 将发生可逆的液-固变化。这是可以通过电场控制流变性的液体。磁性液体与电流变液在性能及应用上可能产生对应和互补作用。图 1.3.1 为电流变液与磁性液体分别在电场与磁场作用下的光透射强度的变化曲线^[28]。实验中, 外场均与照射激光平行而与片形样品垂直。其中, 图 1.3.1 (b) 包括在 300 s 后去掉磁场的光透射强度的变化曲线。可以看出, 两种材料在外场作用下光透射强度有相似的下降变化。这表明两种液体材料有相同的内部结构变化规律。T. Fujita 等人还成功地研制了一种兼有磁性液体和电流变液的混合液体, 称之为“磁-介电液体”, 英文名称为 Magneto-dielectric fluid^[29]。初步的研究结果表明, 对这种液体的黏滞度的改变, 电场作用比磁场作用更有效。而该液体在磁场作用下能稳定地被控位。可以预见, 将磁性液体的研究与电流变液的研究结合起来, 无论在应用或理论上都具有十分重要的意义。



(a) 电流变液在电场作用下的光透射强度曲线



(b) 磁性液体在磁场作用下的光透射强度曲线

图 1.3.1 电流变液与磁性液体在场作用下的光透射强度曲线

(4) 磁性液体研究与应用的范围将进一步扩大, 特别是在生物、医学领域, 对磁性液体的应用研究将进一步深入。由于受动物实验的限制, 20 世纪 80 年代中期以前, 除苏联外, 磁

性液体在医学领域中的应用研究只是零星的、分散的，远不如工程技术领域中那样广泛和深入^[30]。从 80 年代中后期起，磁性液体在医学领域中的应用研究才在较多的国家开展起来。进入 90 年代以后，磁性液体在生命科学中的应用研究呈现出迅猛发展的趋势，从国际磁性液体会议上有关生物、医学方面的论文数量的变化情况可见一斑：第三届会议（1983 年）1 篇，第四届会议（1986 年）没有，第五届会议（1989 年）5 篇，第六届会议（1992 年）上升到 13 篇，以后稳定在此水平上。特别引人注目的是，有关磁性液体在生命科学中应用的国际专门会议相继召开，如 1999 年 10 月在我国武汉举行了磁性载体的生物和医学应用国际学术研讨会。虽然许多研究还处于实验阶段，离实际应用还有许多工作需要做，但已取得的进展是十分重大的。毫无疑问，随着研究工作的不断深入，磁性液体在生物、医学领域中将具有广泛的实际应用前景。

值得注意的是，在有些情况下，磁性微粒（包括磁性载体）的作用本身并不是以悬浮液的形式作为原始材料，而是在具体的作用条件下处于液体介质中，因而可将整个系统视为磁性液体。在这种情况下，磁性微粒和磁性载体如同悬浮于基液中的磁性液体构成的磁性微粒，必然有相同或类似的基本物理、化学属性，其研究也可纳入磁性液体的系统，在生命科学领域中尤为多见^[31-33]。从仿生学的角度来看，也许可在磁性液体的研究与应用中开辟新的方向，因此，将研究磁性液体的方法结合到相关的一些学科中定会得到新的结果。

参考文献

- [1] 李建, 赵保刚. 磁性液体——基础与应用. 重庆: 西南师范大学出版社, 2002.
- [2] 李德才. 磁性液体理论及应用. 北京: 科学出版社, 2003.
- [3] ELNORE W C. The magnetization of ferromagnetic colloids. *Phys Rev.* 1938(54): 1092.
- [4] ANTON I, de SABATA I, VEBAS L. Application orientated researches on magnetic fluids. *J Magn Magn Mat*, 1990(85): 219.
- [5] 张立德, 牟季美. 纳米材料学. 辽宁: 辽宁出版社, 1994: 61.
- [6] POPPLEWELL J. Technological applications of ferrofluids. *Phys Technol*, 1984(15): 150.
- [7] ROSENSWEIG R E. Fluidmagnetic buoyancy. *AIAA J*, 1966(4): 1751.
- [8] PAPELL S S. Space daity 211. 1963-11, U.S. Patent 3. 215, 572, 1965.
- [9] RAJ K, MOSKOWITZ R. Commercial application of ferrofluids. *J Magn Magn Mat*, 1990(85): 233.
- [10] MASSART R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Trans. Mag MAG-17*, 1981: 1247
- [11] da SIVA M F, Tourinho F A, LIEBERT L, et al. Anisotropic magnetic fluid: a magnetic liquid crystal. *J Magn Magn Mat*, 1993(122): 57.
- [12] 吕建强. 磁性液体的研究现状及典型应用. *中国材料科技与设备*, 2007(1): 44.
- [13] DAVIS P, POPPLEWEL J, LLEWELLYN J P. A possible application for ferrofluid composites—a maodalator for the millimeter wavelength range. *IEEE Trans Mag*, 1981(24): 1662.
- [14] BACRI J C, PERZYNSKI R, SALIN D. Ionic ferrofluids:a crossing of chemistry and physics. *J Magn Magn Mat*, 1990(85): 27.
- [15] HALBREICH A, PONS J N, et al. Biomedical applications of maghemite ferrofluid. 1998(80): 379.
- [16] 大野悟. 超微粒子的特性与超微粒子化技术. *电子材料*, 1991(7): 95.
- [17] BOSSIS G, CUIILLAS S, LEMAIRE E, et al. Adaptative fluids: rheology and light transmission control. Paper presented at the Third ICIM/ECSSM96. Lyon96 306.
- [18] FUJITA T, MOCHIZUKI J, LIN I J. Viscosity of electrorheogical magnetodielectric fluid under electric and magnetic fields. *Magn Magn Mat*, 1993(122): 29.
- [19] FRANKEL R B, BLAKEMORE R, WOLFE R S. Magnetite in freshwater magnetotactic bacteria. *SCIENCE*, 1979(203): 1355.
- [20] KUTERBACH D A, WALCOTT B, REEDER R J, et al. Iron-containing cell in the honey bee(*Apis mellifera*). *SCIENCE*, 1982(218): 695.
- [21] MOSKOWITZ B M, FRANKEL R B, FLANDERS P J, et al. Magnetic properties of magnetotactic bacteria. *J Magn Magn Mat*, 1988(73): 273.
- [22] 范国昌, 李荣森, 李小刚, 等. 我国趋磁细菌的分布及其磁小体的研究. *科学通报*, 1996 (4): 349.

2 磁性液体的制备

磁性液体的制备是磁性液体研究和应用的基础。虽然磁性液体已经进入实用阶段，但对新型磁性液体的制备研究仍在发展之中。

2.1 磁性液体制备步骤

制备磁性液体的方法很多，但主要步骤基本如下所述：

1. 制备磁性纳米微粒

纳米微粒的制备方法依据其物料状态主要将其分为固相法、液相法和气相法^[1]。

(1) 固相法是一种传统的粉化工艺，具有成本低、产量高、制备工艺简单的优点。固相法分为固相机械粉碎法和固相反应法。固相机械粉碎法借用诸如搅拌磨、球磨机、气流磨、塔式粉碎机等多种粉碎机，利用介质和物料之间的相互研磨和冲击的原理，使物料粉碎，常用来制备微米级粒径的粉体颗粒。此法存在能耗大、颗粒粒径分布不均匀、易混入杂质、颗粒外貌不规则等缺点，因而较少用于制备纳米微粒。

(2) 液相法是目前实验室和工业生产中较为广泛采用的方法。通常是让溶液中的不同分子或离子进行反应，产生固体产物。产物可以是单组分的沉淀，也可以是多组分的共沉淀。其涉及的反应也是多种多样的，常见的有：复分解反应、水解反应、还原反应、络合反应、聚合反应等。适当控制反应物的浓度、反应温度和搅拌速度，就能使固体产物的颗粒尺寸达到纳米级。液相法具有设备简单、原料易得、产物纯度高、化学组成可准确控制等优点。下面主要介绍沉淀法、水热法、溶胶-凝胶法、化学还原法和微乳液法。

① 沉淀法是液相法制备金属氧化物纳米微粒最早采用的方法。沉淀法的基本过程是：可溶性化合物经沉淀或水解作用形成不溶性氢氧化物、水合氧化物或盐类而析出，经过滤、洗涤、煅烧得到纳米微粒粉末。沉淀法又分为均相沉淀法和共沉淀法。沉淀法制备的纳米微粒的平均粒径受反应温度、反应物浓度、物料配比、反应时间等各种因素的影响^[2]。沉淀法工艺简单、成本低、反应时间短、反应温度低，易于实现工业化生产。但是，沉淀物通常为胶状物，水洗、过滤较困难，所制备的纳米微粒易发生团聚，难于制备粒径小的纳米微粒。沉淀剂容易成为杂质混入产物之中。此外，还由于大量金属不容易发生沉淀反应，因而这种方法适用面较窄。

② 水热法近年来也被尝试用于制备分布较窄的纳米微粒。其化学反应在高温高压的水溶液或蒸气等流体中完成。该法又可分为水热氧化、水热沉淀、水热合成、水热还原、水热分解、水热结晶等几种类型。水热法制备的样品纯度高、分散性好、晶体结构完整且尺寸可控，

但是需要高压装置，操作不方便。

③ 溶胶-凝胶法是 20 世纪 60 年代发展起来的一种制备玻璃、陶瓷等无机材料的工艺^[3]，后来该法被成功地用来制备纳米微粒，成为制备纳米微粒最常用的方法之一。其基本原理是将金属醇盐或无机盐类协调水解得到均相溶胶后，加入溶剂、催化剂、螯合剂等使形成无流动性水溶胶，在一定条件下转为均匀凝胶，除去有机物、水、酸根后进行干燥、热处理，最后得到纳米微粒。溶胶-凝胶法过程易控制，可在低温下制备纯度高、粒径小且分布窄、化学活性高的单、多组分混合物，特别适于制备非晶态材料。但是采用金属醇盐为原料，使成本偏高，且由于凝胶化过程缓慢，延长了成周期。溶胶-凝胶法还必须解决制备过程中的液相反应、干燥和煅烧阶段都可能产生团聚体的问题，加入相应的保护剂、采用冷冻干燥及低温煅烧等措施可减少团聚。

④ 学还原法通常是从相应金属化合物溶液中还原出金属纳米微粒，也是一种常用的方法。精确控制反应温度、各种反应物初始浓度、加料方式和顺序等反应条件，可控制纳米微粒的粒径。

⑤ 乳液法制备纳米微粒是 10 多始研究和应用的方法。微乳液法的基本原理是：两种互不相溶的溶剂在表面活性剂作用下形成乳液，反应物在胶束中经成核、聚结，热处理后得到纳米微粒。微乳液法制备的纳米微粒粒度可控且粒径较小、分散性好、分布窄，易于实现连续生产操作，与其他化学制备方法相比，具有明显的优势。但是表面活性剂的存在将影响到纳米微粒的应用，而破乳会导致纳米微粒的团聚，是微乳液法的不足之处。

(3) 气相法也是一种常用的方法。它是直接利用气体或通过各种方式将物料变成气体，使之在气体状态下发生物理变化或化学反应，最后经冷却凝聚形成超细固体微粒的方法。气相法的优点是挥发性金属化合物原料易于提纯，生产粉料不需粉碎，生成物纯度高，颗粒分散性好，而且控制气氛可以制备液相法难于制备的金属碳化物、氮化物、硼化物等非氧化物。

气相法可分为气体冷凝法、气溶胶法、气相沉淀法等。① 气体冷凝法的基本原理是：在惰性气氛下令原材料蒸发，随后，原材料的蒸气原子因在与惰性气体原子的不断碰撞过程中逐渐损失能量而发生凝聚，控制条件，可形成粒径为几纳米的微粒。气体冷凝法可通过调节气体压力、惰性气体温度、蒸发温度或速率等手段控制纳米微粒粒径的大小。但该法仅适用于制备低熔点、成分单一的物质，难于合成金属氧化物、氮化物等高熔点物质的纳米微粒。且激光器的效率低，电能消耗较大，难于实现规模化生产。

② 气溶胶法与差示迁移率分析仪 (Differential Mobility Analyzer, DMA) 联用技术被广泛应用。

③ 气相沉积法利用挥发性原料蒸气的化学反应来制备纳米微粒，具有原料精炼容易、产物纯度高、粒子大小可精确控制、无黏结、粒度分布窄等优点。目前，气相沉积法已制备出多种单质、无机化合物和复合材料的超细微粉末。激光诱导化学气相沉积法成功地用于制备 Fe 纳米微粒，其原理是利用原料气体分子对特定波长激光束的吸收而引起其激光光解、激光热解、激光光敏化或激光诱导化学合成等反应，从而在一定条件下使产物的超细粒子空间成核和长大。

有些制备方法涉及多种物质状态，不能单纯地归为固相法、液相法或气相法中的某一种。例如：王雪松等^[4]综合几种制备方法的优点，制备了 MgFeO_4 纳米微粒。他们利用 W/O 型微乳液作为“微反应器”，并用沉淀法制备 $\text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{Fe}(\text{OH})_3$ 复合氢氧化物，再使氢氧化物

进行高温固相反应, 晶化, 制 MgFeO_4 纳米微粒。TEM 表明其粒径较均匀, 一般在 20~30 nm。与 XRD 所测的平均粒径相符。这一研究工作为科研工作者提供了新的思路: 不仅可以对传统制备方法进行改进或发展全新的制备方法, 也可以综合利用多种方法来制备纳米微粒。

2. 对磁性纳米微粒进行抗团聚处理

这是区分几大主系磁性液体的步骤。如果采用表面活性剂, 则制备出的磁性液体为包裹表面活性剂型磁性液体; 如果利用酸蚀或碱蚀, 则制备出离子型磁性液体。离子型磁性液体制备的方法有两种: Massart 法和自形成法^[5]。

3. 调节基液

一般情况下, 对微粒进行抗团聚处理必须在一定基液中进行, 基液的性质对磁性液体的性质有着重要的影响。磁性液体制备后, 可根据不同的需要对基液进行调节, 以达到改变磁性液体的黏性、导热性、挥发性、腐蚀性等的目的。

2.2 影响磁性液体稳定性的主要因素

2.2.1 重力场的作用

在磁性液体中, 重力场的作用是使微粒产生沉降, 沉降是动力学不稳定性的主要表现。沉降的结果是出现微粒浓度按高度分布的情况, 即上稀下浓。而浓度差又将引起微粒由高浓度向低浓度方向扩散。由于沉降作用与扩散作用相反, 因此在重力场中微粒的空间分布将处于重力与扩散力的动态平衡之中。由此可推导在重力场中胶体里的微粒浓度梯度为:

$$\frac{dn}{dz} = \frac{\pi D^3 (\rho - \rho_c) ng}{6kT}$$

式中: n 为高度 z 处单位体积内的胶粒数; D 为胶粒直径; ρ 和 ρ_c 分别为胶粒与基液的密度; g 为重力加速度; kT 为热能。

2.2.2 微粒间的相互作用

在磁性液体里, 除热运动外, 两个磁性微粒之间受三种力的作用, 即长程磁吸引力、短程 van der Waals 吸引力和由表面活性剂产生的排斥力。只有当排斥力大于吸引力时, 磁性液体才能保持稳定。H. Inoue 等人曾对分散体系中的磁性微粒的相互作用能进行了详细的讨论^[6]。

当两个磁性液体微粒接触时, 产生的磁性相互自由能 E_m 为^[7]:

$$E_m = \frac{-\mu_0 \pi D^3 M^3}{72}$$

当磁能 E_m 小于热能 kT 时, 热运动就能阻止微粒间的凝聚, 因此由 $E_m = kT$ 可以确定磁性液体中磁性微粒的临界尺寸。计算表明, 室温时, Fe 与 Fe_3O_4 的临界直径分别为 3 nm 和 10 nm。