

Binary Ferrofluids and the Modulation Effect

Jian Li

School of Physical Science & Technology, Southwest University, Chongqing, P. R. China 400715
Email: aizhong@swu.edu.cn

Abstract: From bidispers model of the ferrofluids and experimental investigation of ferrofluid mixtures, the binary ferrofluids based on both strong and weak magnetical nanoparticles was advanced. Similar to the ferrofluids based on pure strong magnetic particles, the characteristic parameters of the binary ferrofluids are particles volume fraction ϕ and dipolar interaction parameter λ , but the means are different from the general ferrofluids. In addition, for the binary ferrofluids, distribution of the moments rather than one of the size should be used for describing the decentralization feature of the disperse phases. For the binary ferrofluids, field-induced microstructure and the transition result from the strong magnetic particle system, so that the magnetization behavior and magneto-optics behavior mainly arise from the strong magnetic system. However, the weak magnetic system can produce a modulation affection to the behaviors.

Keywords: magnetic nanoparticle; ferrofluids; modulation effect

二元磁性液体及其调变效应

李建

西南大学物理科学与技术学院, 重庆, 中国, 400715
Email: aizhong@swu.edu.cn

摘要: 从磁性液体的尺寸双分散理论模型和混合磁性液体的实验研究, 提出了由强、弱两种不同磁性的纳米微粒构成的二元磁性液体的概念。与通常由单一强磁性纳米微粒构成的纯磁性液体类似, 二元磁性液体的特征参数也为微粒体积分数 ϕ 和偶极子相互作用常数 λ , 但其含义不同。此外, 应采用磁矩分布取代尺寸分布表示二元磁性液体中分散相的分散特性。二元磁性液体的场致微结构相变来源于强磁体系, 以致其磁化性质、磁光性质主要决定于强磁体系, 但弱磁体系将产生调变作用。

关键词: 磁性纳米微粒, 磁性液体, 调变效应

1 引言

纳米—微米量级的单畴铁磁或亚铁磁微粒分散于一定基液构成的悬浮体, 即磁性胶体, 是具有液体流动性的磁性材料。通常将磁性微粒粒径在 10 nm 左右的胶体称作磁性液体^[1], 微粒粒径在 0.1~10 μ m 左右的胶体称作磁流变液^[2]。在外场作用下, 磁性液体中的强磁纳米微粒的磁矩将趋于场方向, 因而产生场致相互作用, 形成类链团聚结构, 以致磁性液体的物理性质, 如磁学特性、光学特性等也将产生相应的变化。实际的磁性液体中磁性纳米微粒的粒径总是有一定分布, 为多分散 (polydisperse) 体系, 以致磁性液体的性质不同于单一尺寸单分散 (monodisperse) 体系。

作为多分散体系的一级近似, 理论上提出了双分散 (bidisperse) 体系模型: 即将磁性液体中的具有尺寸

分布的多分散体系简化为仅由大、小两类、无尺寸分布的纳米微粒构成的体系。得出了小微粒由其相对含量的多少, 可以增强也可能抑制场致结构的形成、变化等有实际意义的理论结果^[3-8]。由此可推想, 双分散体系的磁性液体可具有新的性质。然而, 这样的尺寸双分散体系在实验上实现起来是非常困难的。

磁性液体和磁流变液通常仅有一种微粒分散相。实验研究中, 分别有一些研究组开展了具有两种微粒分散相的磁性液体 (包括磁流变液) 混合物的实验研究工作, 得到不同于单一分散相的实验结果^[9-13]。例如文献[9]中报道, 兼容的 CoFe_2O_4 和 Fe_3O_4 磁性液体按恰当的比例混合, 可在选定的波长消除圆二向色性而仅有 Faraday 效应。

结合以上的理论与实验研究结果, 给我们以启示: 能否由强磁性 (铁磁或亚铁磁) 和弱磁性 (顺磁或反铁磁) 纳米微粒合成磁双分散相的二元磁性液体? 这

种二元磁性液体不但可能具有不同于单一磁性液体的性质，而且可以从合成入手，调变其特性，以满足不同的需要。

2 二元磁性液体及其特征参数

磁性液体中的微粒场致相互作用的物理本质为磁偶极子的静磁相互作用^[1]。i, j 两个微粒的相互作用能可表示为：

$$E = -\mu_0 [3(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) - \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j] / 4\pi r_{ij}^3 \quad (1)$$

式中 μ_0 为真空磁导率， \mathbf{m}_i 、 \mathbf{m}_j 为微粒磁矩， \mathbf{r}_{ij} 为两微粒的位移矢量。由此可知，微粒场致相互作用的强弱与磁矩的大小有关。

球形微粒的磁矩为：

$$\mathbf{m} = MV = \pi d^3 M / 6 \quad (2)$$

式中 V 为微粒体积， d 为微粒粒径， M 为微粒的磁化强度。对于铁磁或亚铁磁纳米微粒， M 可取为饱和磁化强度 M_s ，对顺磁纳米微粒， M 可取实验中的最大磁化强度。因此，磁性纳米微粒的相互作用不但与微粒尺寸 (d) 有关，还与微粒的磁化强度 (M) 有关。于是可设想，由各自微粒粒径具有一定分布，但磁化强度相差较大的两类微粒构成的体系可以实现磁学意义上的双分散磁性液体。这种液体中，强磁性（铁磁或亚铁磁）的纳米微粒间可以形成磁致团聚体，而弱磁（顺磁或反铁磁）微粒则不能形成场致团聚体。如果选择的弱磁性纳米微粒与强磁纳米微粒间也不能形成磁致团聚体，那么由这样的强、弱磁性纳米微粒所构成的磁性液体就可近似为磁双分散磁性液体。相对于文献上已述及的双分散体系实际为尺寸双分散体系而言，由强、弱两类磁性纳米微粒构成的体系则可称之为“磁双分散体系”或“二元磁性液体”。这种“二元磁性液体”不同于由强磁性纳米微粒与弱磁性微米量级微粒构成的“复合磁性液体”^[14]。在“复合磁性液体”中，非磁性微粒粒径远大于强磁微粒，以致可视为非磁性微粒分散在强磁性微粒构成的连续介质中。“复合磁性液体”的宏观性质决定于非磁性微粒的性质及场致结构，而磁双分散的“二元磁性液体”的场致结构及相应的物理效应仍源于强磁性微粒体系。

单元磁性液体的特征可用微粒体积分数 ϕ 和偶极子耦合常数 λ 两个无量纲参数表示^[1]。它们的定义分别为：

$$\phi = \frac{\text{微粒体积}}{\text{微粒体积} + \text{基液体积}} \quad (3)$$

$$\lambda = \frac{\mu_0 m^2}{2\pi d^3 k_B T} \quad (4)$$

式中 k_B 是 Boltzman 常数， T 是绝对温度。对于由 A（强磁）微粒和 B（弱磁）微粒组成的二元磁性液体，形式上仍可采用体积分数和耦合常数表示体系的特征，但其含义应为：

$$\begin{aligned} \phi_{AB} &= \frac{\mathbf{A} \text{微粒体积} + \mathbf{B} \text{微粒体积}}{\mathbf{A} \text{微粒体积} + \mathbf{B} \text{微粒体积} + \text{基液体积}} \\ &= \phi_A + \phi_B \end{aligned} \quad (5)$$

$$\phi_A = \frac{\mathbf{A} \text{微粒体积}}{\mathbf{A} \text{微粒体积} + \mathbf{B} \text{微粒体积} + \text{基液体积}}$$

$$\phi_B = \frac{\mathbf{B} \text{微粒体积}}{\mathbf{A} \text{微粒体积} + \mathbf{B} \text{微粒体积} + \text{基液体积}}$$

ϕ_A ， ϕ_B 分别称之为 A 微粒或 B 微粒体积分数。

二元磁性液体的偶极子耦合常数应包括 A 微粒间耦合常数、B 微粒间耦合常数，以及 A、B 微粒间耦合常数，即

$$\lambda_{A-A} = \frac{\mu_0 m_A^2}{2\pi d_A^3 k_B T} \quad (6)$$

$$\lambda_{B-B} = \frac{\mu_0 m_B^2}{2\pi d_B^3 k_B T} \quad \lambda_{A-B} = \frac{4\mu_0 m_A m_B}{\pi(d_A + d_B)^3 k_B T}$$

式中 d_A ， d_B 分别为 A 微粒和 B 微粒的粒径。

此外，实际的磁性液体或多或少是多分散性的，其分散相的纳米微粒具有不同的尺寸或不同的磁矩^[15]。通常，磁性液体采用粒径分布表征分散相的分散特征，二元磁性液体应采用磁矩分布表征双分散相的分散特征^[16]。

3 二元磁性液体的初步研究

3.1 CoFe₂O₄-p-NiFe₂O₄ 的磁化性质调变效应^[17]

CoFe₂O₄ 是亚铁磁材料, p-NiFe₂O₄ 为制备 NiFe₂O₄ 的前驱体, 呈顺磁性, 二者的磁化曲线如图 1 所示。其耦合常数分别为 $\lambda_{Co-Co}=4.13$, $\lambda_{Ni-Ni,IT}=1.17 \times 10^{-4}$ 和 $\lambda_{Co-Ni,IT}=1.18 \times 10^{-2}$ 。因此可判断只有 CoFe₂O₄ 微粒间可形成场致团聚体。采用 Massart 法^[18]合成离子型磁性液体母液, 通过等体积混合, 得到 ϕ_{Co} 一定、 ϕ_{Ni} 不同的二元磁性液体。其磁化曲线如图 2 所示。

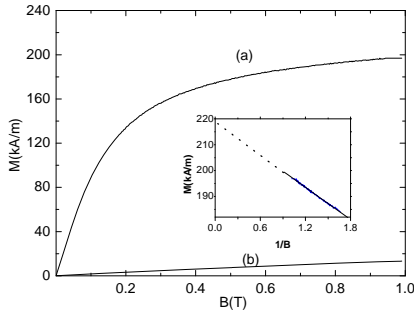


Figure 1. The magnetization curves of (a) CoFe₂O₄ particles and (b) p-NiFe₂O₄ particles

图 1. CoFe₂O₄ 微粒 (a) 和 p-NiFe₂O₄ 微粒 (b) 的磁化曲线

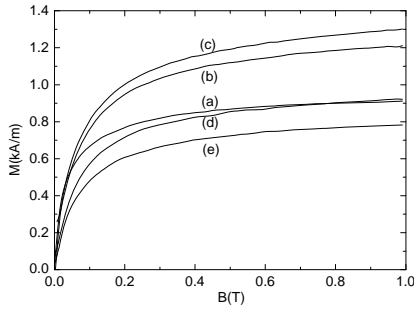


Figure 2. The magnetization curves of pure CoFe₂O₄ ferrofluids and binary ferrofluids:

- (a) CoFe₂O₄ ferrofluids with $\phi_{Co} = 0.6\%$;
- (b) CoFe₂O₄-p-NiFe₂O₄ ferrofluids with both $\phi_{Co} = 0.6\%$ and $\phi_{Ni} = 0.2\%$;
- (c) CoFe₂O₄-p-NiFe₂O₄ ferrofluids with both $\phi_{Co} = 0.6\%$ and $\phi_{Ni} = 0.4\%$;
- (d) CoFe₂O₄-p-NiFe₂O₄ ferrofluids with both $\phi_{Co} = 0.6\%$ and $\phi_{Ni} = 0.6\%$;
- (e) CoFe₂O₄-p-NiFe₂O₄ ferrofluids with both $\phi_{Co} = 0.6\%$ and $\phi_{Ni} = 0.8\%$

图 2. 纯 CoFe₂O₄ 磁性液体和二元磁性液体的磁化曲线

- (a) $\phi_{Co} = 0.6\%$ 的 CoFe₂O₄ 磁性液体

- (b) $\phi_{Co} = 0.6\%$, $\phi_{Ni} = 0.2\%$ 的二元磁性液体
- (c) $\phi_{Co} = 0.6\%$, $\phi_{Ni} = 0.4\%$ 的二元磁性液体
- (d) $\phi_{Co} = 0.6\%$, $\phi_{Ni} = 0.6\%$ 的二元磁性液体
- (e) $\phi_{Co} = 0.6\%$, $\phi_{Ni} = 0.8\%$ 的二元磁性液体

从图 2 所示的结果可知, CoFe₂O₄-p-NiFe₂O₄ 二元磁性液体总的磁化曲线类似于纯 CoFe₂O₄ 磁性液体, 呈 (亚) 铁磁性。但是, 随着 ϕ_{Ni} 的增加, 其磁化强度并不是单调的增加, 这表明顺磁性 p-NiFe₂O₄ 微粒体系对亚铁磁的 CoFe₂O₄ 微粒体系的场致结构产生了调制作用。

3.2 CoFe₂O₄-p-MgFe₂O₄ 的光透射场致调变的增强效应^[19]

p-MgFe₂O₄ 为制备 MgFe₂O₄ 的前驱体, 其磁性与 p-NiFe₂O₄ 类似。磁性液体的制备方法与 CoFe₂O₄-p-NiFe₂O₄ 的制备方法相同。在磁场作用下, 透过磁性液体薄膜的光强度可被磁场调控。图 3 是在 400 Gs 磁场下微粒体积分数均为 0.2% 的纯 CoFe₂O₄ 磁性液体和 p-MgFe₂O₄ 顺磁液体的相对光透射强度 T (加

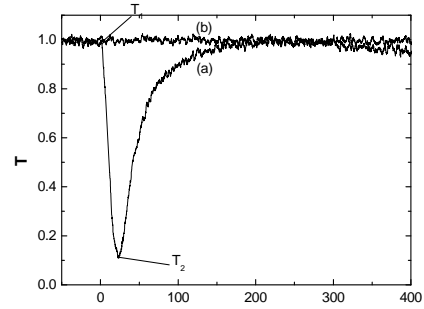


Figure 3. T-t curves for pure CoFe₂O₄ ferrofluids (a) and pure p-MgFe₂O₄ fluids

图 3. 纯 CoFe₂O₄ 磁性液体 (a) 和 p-MgFe₂O₄ 液体 (b) T-t 曲线

场后、前的透射强度之比) 的变化曲线, 在 t=0 时磁场被加上。图 3 表明在磁场作用后 CoFe₂O₄ 磁性液体的光透射强度变化有一个弛豫过程。而纯 p-MgFe₂O₄ 液体的光透射强度不受磁场影响。体积分数为 0.2% 的纯 CoFe₂O₄ 磁性液体以及 $\phi_{Co} = 0.1\%$ 和 $\phi_{Mg} = 0.1\%$ 的 CoFe₂O₄-p-MgFe₂O₄ 二元磁性液体的光透射强度的场调制效应被测量了。图 4 是实验结果。T 是加场后、前的相对透射强度。实验中, 当 T 下降到最低值 (如图 3 中的 T₂) 开始回升时切断磁场, 待光透射强度上升

到稳定值后再次加上磁场。如此重复多次，得到反映磁性液体光透射强度的场致调制效应的 T 序列。

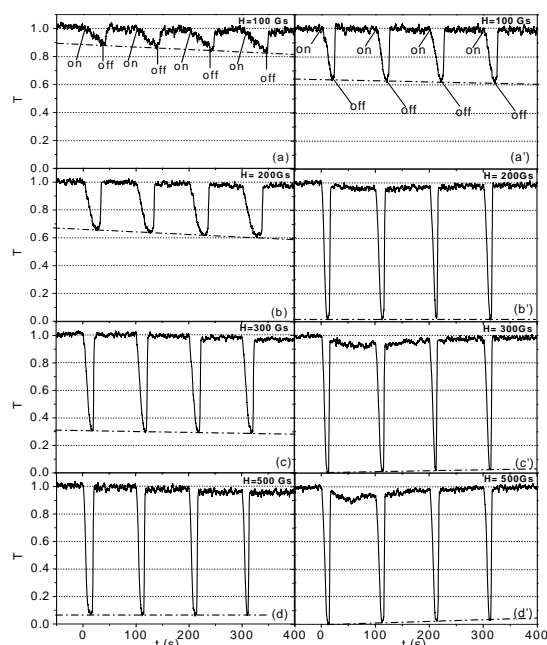


Figure 4. The T sequence from CoFe_2O_4 ferrofluids ((a)—(d)) and CoFe_2O_4 -p- MgFe_2O_4 binary ferrofluids ((a')-(d')) with different strength of applied magnetic field

图 4. 不同磁场强度下的 CoFe_2O_4 磁性液体 ((a)—(d)) 和 CoFe_2O_4 -p- MgFe_2O_4 二元磁性液体 ((a')-(d')) T 序列

图 4 呈现了一个主要结果：二元磁性液体的最低值小于纯 CoFe_2O_4 磁性液体。这表明光通过二元磁性液体的场致效应源于 CoFe_2O_4 微粒体系，p- MgFe_2O_4 微粒体系可产生一个增强效应。

4. 结束语

由强磁微粒与弱磁微粒构成的磁双分散相二元磁性液体，其场致结构及其物理效应主要决定于强磁微粒体系。弱磁微粒体系虽然自身不会形成场致结构，但会对强磁体系的场致结构产生调变效应，以致二元磁性液体的性质有别于由纯强磁微粒构成的磁性液体。并且由于弱磁体系的含量的不同产生的调变效应的程度也将不同。二元磁性液体从其构成类型到其性质和应用尚还需进一步深入研究。二元磁性液体在构成上扩展了磁性液体范围，可望发现新现象和新特性，因此这种体系无论在基础研究或应用特性上都将是有意義的。

References (参考文献)

- [1] B. Huke, M. Lückj. Magnetic properties of colloidal suspension of interacting magnetic particles[J]. Rep. Prog. Phys. 2004,67:1731-1768
- [2] P. P. Phulé. Magneto-rheological (MR) fluids: Principles and applications[J]. Smart Mater. Bull. 2001, Feb:7-10
- [3] S. Kantorovich, Ivanov A. O. . Formation of chain aggregates in magnetic fluids: An influence of polydispersity[J]. J. Magn. Mater. 2002, 252:244-246
- [4] A. Yu. Zubareva, L. Yu. Iakakova. Structural transformations in polydisperse ferrofluids[J]. Coll. J. 2003, 65:711-719
- [5] A O. Ivanov, S. S. Kantorovich. Chain aggregate structure and magnetic birefringence in polydisperse ferrofluids [J]. Phys. Rev. E 2004, 70:021401-1-10
- [6] G. M. Range, S. H. L. Klapp. Density-functional study of model bidisperse ferrocolloids in an external magnetic field[J]. J. Chem. Phys. 2005, 122:224902-1-6
- [7] J. P. Huang, Z. Wang, C. Holm. Structure and magnetic properties of mono- and bi-dispersed ferrofluids as revealed by simulations [J]. J. Magn. Mater. 2005, 289:234-237
- [8] C. Holm, A. Ivanov, S. Kantorovich. Polydispersity influence upon magnetic properties of aggregated ferrofluids [J]. Z. Phys. Chem. 2006, 220:105-115
- [9] F. Donatini, H. Sahas, J. Monin. Pure Faraday rotator: A ferrofluid mixing method[J]. Appl. Opt. 1997, 36:8165-8170
- [10] V. Masheva, M. Grigorova, N. Valkov, et al. On the magnetic properties of nanosized CoFe_2O_4 [J]. J. Magn. Mater. 1999, 196/197:128-130
- [11] M. F. Islam, K. H. Lin, D. Lacoste, et al. Field-induced structures in miscible ferrofluid suspensions with and without latex spers [J]. Phys. Rev. E 2003, 67:021402-1-8
- [12] R. Patel, R. V. V. Clapadhyhy, R. V. Mehta. Optical properties of magnetic and non-magnetic composite of ferrofluids[J]. J. Magn. Mater. 2006, 300:e217-e220
- [13] J. Ge, Y. Hu, T. Zhang, et al. Self-assembly and field-responsive optical diffractions of superparamagnetic colloids [J]. Langmuir 2008, 24:3671-3680
- [14] J. Popplewell, P. Davies, J. P. Llewelly, et al. Microwave absorption in ferrofluid composites containing metallic particles[J]. J. Magn. Mater. 1987, 65:235-238
- [15] T. Kristof, I. Szalai. Magnetic properties and structure of polydisperse ferrofluids models [J]. Phys. Rev. E 2003. 68: 041109-1-7
- [16] Y. Q. Lin, MAMATEZIZ Abdurehexan, J. Li, The magnetic moment distribution for single domain magnetic nanoparticles system [J]. Journal of Southwest China Normal University, 2009, 34(2): 1-5(Ch)
- [17] 林跃强, 买买提艾则孜. 阿不都热合曼, 李建. 单畴磁性纳米微粒体系的磁矩分布[J]. 西南师范大学学报 2009, 34(2): 1-5
- [17] S. N. Han, J. Li, R. L. Gao, et al. The modification effect in magnetization behaviors for CoFe_2O_4 -p- NiFe_2O_4 binary ferrofluids[J]. Appl. Phys. A: Mater. Sci. & Proc. 2010, 98:179-186

- [18] F. A. Tourinho, R. Frank, R. Massart. Aqueous ferrofluids based on magnetite and cobalt ferrites[J]. *J. Mater. Sci.* 1990, 25:3249-3254
- [19] T. Z. Zhang, J. Li, H. Miao, et al. Enhancement of field modulation of light transmission through binary ferrofluids[J]. *Phys. Rev. E* 2010, 82: 021403-1-5