

Ni₂O₃/Fe₂O₃ 复合纳米微粒磁性液体的场致光透射弛豫回复性

韩芍娜¹,程华²

1. 河南理工大学万方科技学院, 郑州 451400
2. 丽江师范高等专科学校数学与计算机科学系, 云南丽江 674100

摘要 介绍了Ni₂O₃/Fe₂O₃复合纳米微粒磁性液体的制备方法。研究了不同强度的外磁场作用下,平行于场方向照射的光束透过磁性液体样品后,其光透射率随磁场通、断而下降、上升的重复变化情况。结果表明,对于不同体积分数的磁性液体,随着磁场通、断次数的增加,光透射率的下降弛豫时间逐渐增大,而上升弛豫时间逐渐减小;在相同强度的磁场作用下,体积分数越大,光透射率的最小值越小,且下降到最小值和回复至最大值所需时间越短。定性分析了实验结果的微观机制,讨论了微粒链的形成、微粒链在磁性液体内部的微观运动情况。

关键词 磁性液体;梯度磁场;光透射率;弛豫

中图分类号 O482.5

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.27.008

Field-induced of Transmission Light Relaxation Response Behaviors of Ni₂O₃/Fe₂O₃ Nanocomposites Ferrofluids

HAN Shaona¹, CHENG Hua²

1. Wanfang Institute of Science & Technology, Henan Polytechnic University, Zhengzhou 451400, China
2. Department of Mathematics and Computer Science, Lijiang Teachers College, Lijiang 674100, Yunnan Province, China

Abstract The preparation of Ni₂O₃/Fe₂O₃ nanocomposites ferrofluids is introduced. The change of the light transmittance with the on-off of the magnetic field is investigated after the light beam parallel to the direction of magnetic field goes through the ferrofluids samples under the influence of external magnetic field with different strength. Result shows that for different volume fractions of ferrofluids, the declining relaxation time of light transmittance increases gradually while the increasing relaxation time decreases with the increase of on-off time in the magnetic field. In the same magnetic field, the larger the volume fraction, the smaller the minimum value of the light transmission. Correspondingly, the time dropping to the minimum and returning to the maximum of the light transmission becomes shorter. The formation of particle chains and the micro-movement of chain in the ferrofluids are discussed and the micro-mechanism of the experimental results is analyzed qualitatively.

Keywords ferrofluids; gradient magnetic field; light transmittance; relaxation

磁性液体是由磁性纳米微粒分散在基液中形成的具有磁性和液体流动性的悬浮液体。磁性液体要达到稳定存在,其强磁性微粒须足够小(通常其直径在10nm左右)。磁性液体微粒间存在自发的团聚作用,在一段时间后会产生产物沉淀,为此,通常用表面活性剂或聚合物对微粒进行包裹处理,

以形成空间“位力”克服团聚。1981年,Massart采用铁氧体纳米微粒合成了不用表面活性剂作为微粒悬浮的稳定剂,而依靠静电斥力使磁性微粒稳定悬浮的磁性液体,这种制备磁性液体的方法被称为Massart法^[1]。

在外加磁场的的作用下,磁性液体中的微粒将形成沿磁场

收稿日期:2011-11-09;修回日期:2013-03-22

作者简介:韩芍娜,讲师,研究方向为纳米材料,电子邮箱:xiaoshaohan@yahoo.com.cn

方向排列的微粒链,在磁场会聚力和微粒链间排斥力的作用下,微粒链会发生运动,当光通过磁性液体时,其光透射率会随微粒链的运动发生一系列变化。关于梯度磁场作用下单元、二元磁性液体光透射率变化的实验已有报道^[2-5],但对于复合纳米微粒磁性液体光透射率变化的重复性研究较少。本文在磁性液体场致光透射弛豫变化等已有研究^[6-8]基础上,分别对微粒体积分数为0.2%、0.4%的Ni₂O₃/Fe₂O₃复合纳米微粒磁性液体,在磁场作用下的场致光透射强度变化的弛豫过程,采用重复通、断磁场的方法进行重复性研究。

1 实验部分

磁性液体按制备方法不同,可分为表面活性剂型、离子型磁性液体。离子型磁性液体根据微粒表面带电机理不同,可分为Massart法、自形成法^[9]。本文所用的磁性液体利用Massart法制备。

Massart法制备磁性液体:①采用化学共沉淀法制备Ni₂O₃/Fe₂O₃复合磁性纳米微粒。具体步骤为:将FeCl₃和Ni(NO₃)₂·6H₂O溶液按2:1(物质的量之比)充分混合,再加入适当比例的NaOH溶液,加热至沸腾。保持沸腾1min后,静置

2h使其自然冷却,然后清洗,去掉溶液中多余的离子,直到pH=7。将上述沉淀倒入FeCl₂溶液中,加热至沸腾,保持沸腾30min,自然冷却后再进行离心,去掉多余水分。最后用Fe(NO₃)₃·9H₂O进行处理,用丙酮脱水、干燥后,即得到所需的Ni₂O₃/Fe₂O₃复合磁性纳米微粒^[10]。②制备磁性液体。将Ni₂O₃/Fe₂O₃复合磁性纳米微粒溶入一定浓度的稀硝酸溶液中,配成体积分数为2%的母液,然后稀释成体积分数分别为0.4%、0.2%的磁性液体。

将微粒体积分数为0.2%、0.4%的磁性液体分别装在扁平的玻璃盒中(15mm×15mm×0.53mm)。将样品盒放入本实验室自组装的场致透光装置^[8]中进行测量。实验过程为:待光透射率稳定50s后加上磁场,当光透射率下降至最低点开始回升时关掉磁场,光透射强度回升至稳定值为1个周期,待稳定之后,再加磁场。重复第一个周期的操作。实验周期分为4个,所有测量均在室温下进行。

2 结果及分析

微粒体积分数 ϕ_v 为0.2%、0.4%的样品,在强度 H 分别为0.03、0.05T的磁场中光透射变化曲线如图1所示。

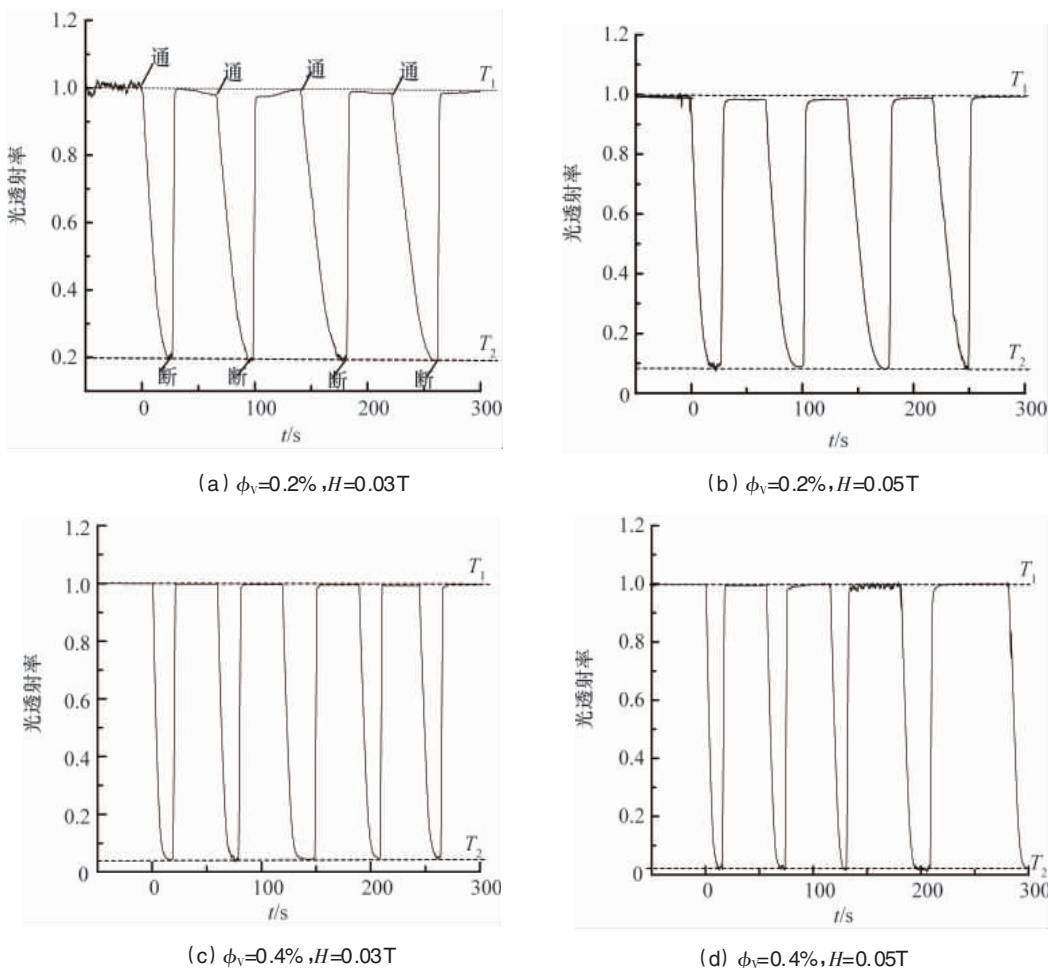


图1 通、断磁场的光透射率变化

Fig. 1 Light transmittance through switching on-off the magnetic field

实验结果表明,微粒体积分数为 0.2%、0.4% 的 $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米微粒磁性液体,重复通、断磁场后的光透射率下降的最小值和回复上升的最大值基本相同,但对应的下降时间与上升时间不同(图 2)。从实验可以得出微粒体积分数 ϕ_v 为 0.2%、0.4% 的 $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米微粒磁性液体,在 H 为 0.03、0.05T 磁场作用下光透射率从最大值至最小值所需的时间,断掉磁场后光透射率从最小值回复至最大值所需的时间。设 ϕ_v 为 0.2%、0.4% 的 $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米微粒磁性液体在 H 为 0.03T 的磁场作用下,其光透射率从最大值下降至最小值所需时间分别为 Δt_1 、 Δt_2 ; 磁场断掉后,光透射率又从最小值回复至最大值所需时间分别为 $\Delta t'_1$ 、 $\Delta t'_2$ 。设 ϕ_v 为 0.2%、0.4% 的 $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米微粒磁性液体在 H 为 0.05T 的磁场作用下,其光透射率从最大值下降至最小值所需时间分别为 Δt_3 、 Δt_4 ; 磁场断掉后,光透射率又从最小值回复至最大值所需时间分别为 $\Delta t'_3$ 、 $\Delta t'_4$ 。其中, Δt_1 、 Δt_2 、 Δt_3 、 Δt_4 为透射率下降弛豫时间, $\Delta t'_1$ 、 $\Delta t'_2$ 、 $\Delta t'_3$ 、 $\Delta t'_4$ 为透射率上升弛豫时间,从实验测得的体积分数不同的两种磁性液体在不同磁场作用下的弛豫时间如表 1 所示。

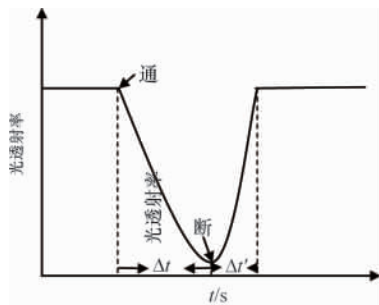


图 2 通、断磁场的透射光弛豫时间

Fig. 2 Sketch of relaxation time of transmitted light after the magnetic field switching-on or switching-off

表 1 场致变化的特征弛豫时间

Tabal 1 Field induced changes in the characteristic relaxation time

H/T	弛豫时间	磁场通、断次数			
		1	2	3	4
0.03	$\Delta t_1/s$	23.0	28.9	36.7	40.6
	$\Delta t_2/s$	14.7	16.6	17.7	19.1
	$\Delta t'_1/s$	7.0	6.3	5.4	4.9
	$\Delta t'_2/s$	6.9	5.4	4.5	3.9
0.05	$\Delta t_3/s$	22.4	27.6	30.7	32.1
	$\Delta t_4/s$	13.2	14.1	15.7	19.0
	$\Delta t'_3/s$	6.2	5.4	3.6	3.1
	$\Delta t'_4/s$	4.0	3.5	2.9	2.4

从表 1 可以看出: ① 对于不同体积分数的磁性液体,加上不同强度的磁场,随着磁场通、断次数的增加,光透射率的下降弛豫时间逐渐增大,而上升弛豫时间逐渐减小; ② 在相

同强度的磁场作用下,体积分数越大,光透射率的最小值越小,且下降到最小值和回复至最大值所需时间越短; ③ 加磁场时,体积分数相同的磁性液体,磁场强度越大,光透射率最小值越小且下降至最低点所需时间越短;断磁场后,光透射率由最小值回复至最初值的时间也越短。

3 讨论

磁性液体光透射率的变化可用磁性液体微粒结构弛豫变化予以解释。

(1) 在无外场作用下,磁性纳米微粒做无规则布朗运动,微粒处于液体的各个位置的几率相等,微粒均匀分布在磁性液体中,所以光透射率不随时间变化,且保持在 1.0。

(2) 加磁场后,微粒被磁化,彼此相互吸引而首尾相连,沿磁场方向形成磁微链。随着磁场进一步增强,磁微链取向一致,有序排列,在平行于磁场方向上形成长链结构。

由于微粒链中微粒的磁矩方向相同,首尾相连,因此可将整条链视为磁矩为 M 的磁偶极子。磁场存在着径向梯度 $|\partial B/\partial r|$,则微粒链将受到指向磁场中心的力^[9]

$$F_r = -M \left| \frac{\partial B}{\partial r} \right| \quad (1)$$

由式(1)可知, F_r 的大小与 M 及 $|\partial B/\partial r|$ 成正比。 M 取决于微粒链的长度, $|\partial B/\partial r|$ 随着磁场的增强而增大。在两个同向微粒链(磁矩分别为 M_1 和 M_2)之间还存在相互排斥的力 F_M ^[10]

$$F_M = \frac{3\langle N \rangle M_1 M_2}{8\pi r^4} \quad (2)$$

由式(2)可知, F_M 的大小与微粒链磁矩成正比,与微粒链的距离成反比。

第 1 次加上磁场后,微粒由分散状态团聚成细链,在会聚力和排斥力作用下,微粒链向中心会聚,此时会聚力占主导地位,当链间距达到最小时,即光透射率下降至最小。由式(1)可知,随着磁场的增强,微粒链受到的会聚力 F_r 越大,其运动至磁场中心所用的时间越短,即光透射率达到的最小值越小,所用时间越短。在所加磁场一定的情况下,体积分数越大的磁性液体,形成的微粒链就越长且粗,进而,微粒链的磁矩就越大,受到的中心会聚力就越大,故链向中心运动的速度就较快,因此,光透射率由最大值下降至最小值的弛豫时间就越短。另外,体积分数大的样品微粒分布较密,形成的微粒链密度也较大,透射光通道就越窄,光透射率达到的最小值就越小。

(3) 第一次断掉磁场后,这些细链破裂开成短链,会聚力消失,此时链间的斥力占主导地位,这些断裂的短链向外扩散,近轴光通道增宽,光透射率增加,此后,这些短链在热运动下继续向外扩散达到均匀分布,因此,透射率从最小回复到最大。微粒(或短链)从中心扩散达到平衡的时间 τ^4 为

$$\tau = \frac{S^2}{4\pi^3 D} = \frac{3\eta a S^2}{2\pi^3 k T} \quad (3)$$

式中, η 为基液的黏滞系数;对于微粒, a 为微粒的直径,对于

短链, a 可等效于“粒径”, 在此正比于短链的尺寸; S 为薄膜的面积, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, D 为扩散系数, $D=kT/6\pi\eta\alpha$ 。显然, 时间 τ 即 $\Delta t'$ 。体积分数越大, 断场后的微粒链就越长且粗, 从式(3)知, 光透射率从最小值回复至最大值的弛豫时间 $\Delta t'$ 就越长。另一方面, 由式(2)可知, 若微粒断链的磁矩 M 越大, 链与链之间的斥力就越大, 光通道变宽就越快, 光透射率从最小值回复至最大值的弛豫时间就越短。因此断场后, 光透射率从最小值回复至最大值的弛豫时间是短链扩散效应与短链排斥效应的共同结果。显然, 第 1 次断掉磁场后, 短链排斥效应比短链扩散效应对光透射率回复的作用更大。因此, 体积分数越大, $\Delta t'$ 越小。

(4) 第 2 次加上磁场后, 这些短链将会聚成较长的粗链, 从式(1)和式(2)可知, 会聚力和发散力场增加。因此, 达到平衡时, 链间的光通道与第 1 次加磁场时基本相同, 即光透射率的最小值相同。另外, 磁性微粒链在基液中运动要受到一黏滞阻力 $F_{\text{阻}}$ 作用

$$F_{\text{阻}} = \eta u C_D \quad (4)$$

式中, u 为漂移速度, C_D 为阻力系数。其中, C_D 与在基液中运动的微粒链的长短有关, 微粒链越短, 微粒链在基液中运动受到的阻力越小。因此, 在第 2 次加磁场后, 形成的微粒链要比第 1 次加磁场时形成的链长且粗, 故受到的黏滞阻力比第 1 次加磁场时大, 所以, 光透射率从最大值下降到最小值的弛豫时间 Δt 增加。

(5) 第 2 次断磁场后, 粗链将破裂成比第一次断磁场后更短的短链。由式(3)可知, 短链变短, 将使等效“粒径” a 减小, 从而 $\Delta t'$ 减小。

再加一次磁场后, 粗短链将形成更粗的较长链(但比前次加磁场后形成的链可能短), 所以, Δt 继续增加, 相应再一次断磁场后, 破裂短链更粗、更短, 等效“粒径” a 进一步减小, 从而 $\Delta t'$ 再次减小。第 4 次的效应可依次类推。因此, 同一 ϕ_c 的样品, $\Delta t'$ 随磁场通、断次数的增加, 回复时间 $\Delta t'$ 减小。

4 结论

(1) 磁性液体的光透射率可以由外加磁场控制, 加上磁场后, 光透射率迅速由最大值下降至最小值; 断掉磁场后, 光透射率又由最小值开始逐渐增大, 最终达到稳定的状态。

(2) 磁性液体的光透射率的最小值与所加的磁场和磁性液体的体积分数有关。当体积分数一定时, 磁场越大, 最小值越小, 光透射率下降至最小值的时间越短; 当所加磁场一定时, 体积分数越大, 光透射率的最小值越小, 且下降至最小值的时间越短, 由最小值回复至最大值的时间就越短。

(3) 随着磁场通断次数的增加, 光透射率的下降弛豫时间逐渐增大, 而上升弛豫时间逐渐减小。

参考文献 (References)

[1] Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and

acidic media[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1981, 17(2): 1247-1248.

[2] 刘晓东, 李建, 林跃强, 等. 磁性液体透射光的场致弛豫性[J]. 西南师范大学学报: 自然科学版, 2004, 29(5): 758-761.
Liu Xiaodong, Li Jian, Lin Yueqiang, et al. Journal of Southwest China Normal University: Natural Science Edition, 2004, 29(5): 758-761.

[3] Li J, Zhao B G, Lin Y Q, et al. Transmission of light in ionic ferrofluid [J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92(2): 1128-1131.

[4] Li J, Liu X D, Lin Y Q, et al. Field modulation of light transmission through ferrofluid film[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(25): 253108-1-253108-3.

[5] 韩芍娜, 李建, 高荣礼, 等. CoFe₂O₄-p-NiFe₂O₄ 二元离子型磁性液体的制备及其场致光透射弛豫[J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2008, 30(7): 27-32.
Han Shaona, Li Jian, Gao Rongli, et al. Journal of Southwest China Normal University: Natural Science Edition, 2008, 30(7): 27-32.

[6] 王安蓉, 白浪, 李建, 等. 磁性液体光透射变化的场致开关效应[J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2007, 29(11): 61-65.
Wang Anrong, Bai Lang, Li Jian, et al. Journal of Southwest China Normal University: Natural Science Edition, 2007, 29(11): 61-65.

[7] 闵文静, 赵正莹, 韩芍娜, 等. 磁性液体的场致光透射弛豫回复性研究[J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2010, 32(7): 41-45.
Min Wenjing, Zhao Zhengying, Han Shaona, et al. Journal of Southwest China Normal University: Natural Science Edition, 2010, 32(7): 41-45.

[8] Li J, Liu X D, Lin Y Q, et al. Relaxation behavior measuring of transmitted light through ferrofluids film[J]. Applied Physics B: Lasers & Optics, 2006, 82(1): 81-84.

[9] Li J, Dai D L, Liu X D, et al. Preparation and characterization of self-formed CoFe₂O₄ ferrofluid[J]. Journal of Materials Research, 2007, 22(4): 886-892.

[10] Zhang Q M, Li J, Lin Y Q, et al. The preparation and characterization of Ni-Fe bixide composite nanoparticles [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 508(2): 396-399.

[11] Li J, Liu X D, Lin Y Q, et al. Field-induced transmission of light in ionic ferrofluids of tunable viscosity [J]. Journal of Physics D Applied Physics, 2004, 37(24): 3357-3360.

(责任编辑 陈广仁)

《科技导报》“研究论文”栏目征稿

“研究论文”栏目专门发表自然科学、工程技术领域具有创新性的研究论文, 要求学术价值显著、实验数据完整、具有原始性和创造性, 同时应重点突出、文字精炼、引证及数据准确、图表清晰, 并附中、英文摘要以及作者姓名、所在单位、通信地址、关键词等信息。在线投稿: www.kjdb.org。