

基于化学诱导相变法的磁性液体合成及其磁光效应^①

刘林¹, 孟祥申², 林跃强², 李建²

1. 西南大学电子信息工程学院, 重庆 400715; 2. 西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715

摘要: 使用化学诱导相变法制备的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米颗粒, 经油酸表面包裹可分散于煤油中合成磁性液体. 在磁场作用下, 圆偏振光透过磁性液体样品后, 由于双折射效应和二向色性, 透射光为椭圆偏振光. 用圆偏振光作为探测光源, 使用 θ 扫描技术可得到透射椭圆偏振光的相对强度角分布的 $T-\theta$ 曲线. 从曲线可得到反映透射椭圆偏振光特征的相对透射强度的最小值 T_{\min} 和最大值 T_{\max} 以及椭圆的取向角 $\Delta\theta$. 从这些透射光的参数可导出磁双折射效应 Δn 和磁二向色性 $\Delta\kappa$. 实验结果表明: 随着磁场 H 增强或颗粒体积分数 ϕ 增大, Δn 和 $\Delta\kappa$ 增加. 所制备的磁性液体的磁双折射和磁二向色性来源于在磁场作用下, 磁性液体中的磁性纳米颗粒由分散体系形成了场致链结构.

关键词: 磁性液体; 合成; 磁光效应; 圆偏振光; θ 扫描技术

中图分类号: O482.54; TM27

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2018)07-0073-06

磁性液体是粒径在 10 nm 左右的单畴磁性纳米颗粒分散于非磁性基液中构成的胶体悬浮体^[1-2], 为液态的磁功能材料. 为了避免磁性纳米颗粒的自发团聚, 可采用使颗粒表面带电荷或颗粒包裹表面活性剂的方法, 通过静电排斥或空间位阻效应使颗粒保持分散性. 前者叫离子型液体, 后者叫表面型磁性液体. 磁性液体中的磁性纳米颗粒的尺寸很小, 其 Brownian 运动可有效地克服沉淀作用, 并使磁性液体在没有外磁场作用下呈光学各向同性. 在外磁场作用下, 磁性液体中的磁性纳米颗粒的磁矩趋于磁场方向, 从而使颗粒间的磁相互作用增强, 形成链状团聚体, 以致磁性液体呈光学各向异性. 于是, 当光束垂直磁场透过磁性液体样品时, 将产生双折射效应和二向色性, 称之为磁双折射和磁二向色性. 磁双折射和磁二向色性是磁性液体主要被研究和应用的磁光效应^[3-4]. 磁双折射 Δn 是振动方向垂直与平行磁场的偏振光的折射率差异, 可表示为:

$$\Delta n = \frac{\lambda \Delta \tau}{2\pi l} \quad (1)$$

式中: λ 是入射光波长, l 是样品厚度, $\Delta\tau$ 是垂直于平行磁场方向的偏振光透射磁性液体样品后的位相差.

磁二向色性是垂直与平行磁场方向的偏振光的衰减差 $\Delta\kappa$. 对于磁性液体, 由于散射比吸收弱得多. 因而衰减可表示为吸收差异, 当强度为 I_0 . 光束透过样品后, 其透射强度为 I_t , 两者的差异为 $I = I_0 e^{-\alpha}$, 其中 α 为吸收度. 因此, 磁二向色性可表示为

$$\Delta\kappa = \frac{\lambda \Delta \alpha}{4\pi l} = -\frac{\lambda \ln\left(\frac{I_{//}}{I_{\perp}}\right)}{4\pi l} \quad (2)$$

① 收稿日期: 2017-11-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(11074205).

作者简介: 刘林(1962-), 男, 工程师, 主要从事物理、材料、电子信息实验数据检测及研究.

通信作者: 李建, 教授.

式中 $I_{//}$ 和 I_{\perp} 分别是偏振方向平行和垂直磁场方向的透射光的强度. 通常采用线偏振光研究磁双折射和磁二向色性^[5-6]. 然而这样的方法不能同时测得磁双折射和磁二向色性.

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒是合成磁性液体常用的一种磁性纳米颗粒. 由液相合成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒通常需要 3 个甚至更多的步骤^[7]. 在前期工作中, 我们提出了将 $\text{FeOOH}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 前驱体经 FeCl_2 溶液处理制备磁性纳米颗粒的化学诱导相变法^[8-9]. 实验表明, 用此方法可制备由 FeCl_3 包裹的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒, 这种纳米颗粒可用于合成离子型磁性液体^[10]. 此外, 我们提出了用圆偏振光研究磁性液体磁光效应的方法^[11]. 在这种测试方法中, 磁双折射和磁二向色性可同时确定. 本研究尝试对化学诱导相变法制备 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒进行油酸包裹以合成表面型磁性液体, 发展了用圆偏振光方法测量磁双折射和磁二向色性的 θ 扫描技术.

1 磁性液体的合成

1.1 前驱体的制备

将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 (2 mol/mL, 10 mL) 与 FeCl_3 溶液 (1 mol/mL, 40 mL) 混合, 再与 NaOH 溶液 (0.7 mol/mL, 500 mL) 混合. 混合液在搅拌条件下加热至沸腾, 并保持沸腾 5 min. 停止加热后自然冷却至室温. 将沉淀物清洗至上部清液的 pH 值为 7~8, 然后倒掉上部清液.

1.2 磁性纳米颗粒的制备

将前驱体加蒸馏水至 250 mL, 充分混合后然后再与 FeCl_2 溶液 (0.087 mol/mL, 550 mL) 混合加热至 70 °C, 保温 30 min. 停止加热后通过磁分离得到 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒沉淀物. 将此沉淀物与 400 mL 蒸馏水混合加热至 70 °C, 再加入 4 mL 油酸, 70 °C 保温 1 h. 用蒸馏水清洗, 再经用磁分离得到油酸包裹的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 沉淀物. 最后经真空抽滤、干燥、研磨得到 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米颗粒.

1.3 煤油基磁性液体的合成

称取油酸包裹的磁性纳米颗粒的质量为 m (单位: g). 根据所需颗粒体积分数 ϕ_v , 可计算所需煤油的加入量 V (单位: mL) 为

$$V = \frac{m}{\rho_c} \left(\frac{1}{\phi_v} - 1 \right) \quad (3)$$

式中: $\rho_c = 2.72 \text{ g/cm}^3$ 为油酸包裹的磁性纳米颗粒的平均密度^[12]. 将颗粒与煤油混合后加热至 110 °C, 保温 1 h. 停止加热后自然冷却至室温. 分别配制了 $\phi_v = 0.4\%$, 1.2% 和 2.0% 3 种颗粒体积分数的磁性液体样品.

1.4 颗粒的表征

用 HH-15 振动样品磁强计 (VSM) 测量了油酸包裹的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米颗粒的比磁化曲线. 用 Te-caiG20ST 透射电子显微镜 (TEM) 观察了颗粒的形态, 并测定了其粒径.

2 磁光效应测量

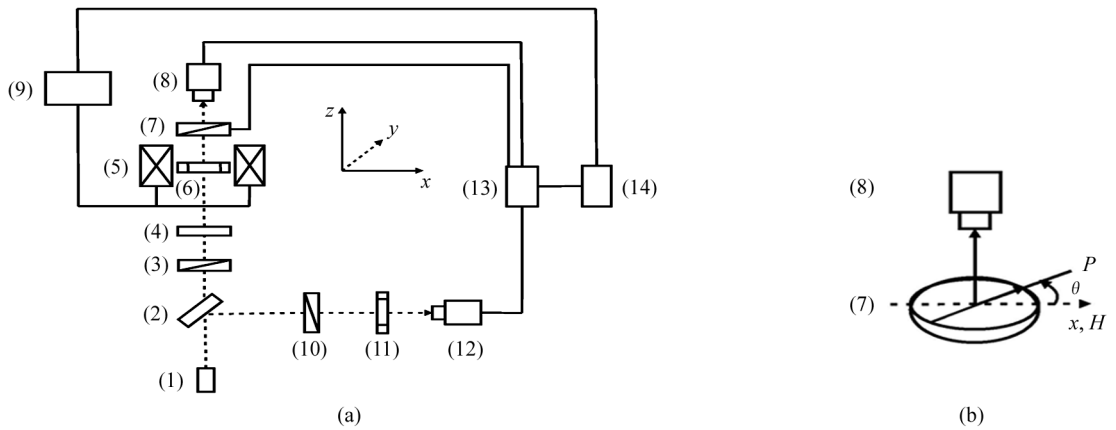
2.1 测量装置

使用 LabVIEW 语言开发了通过圆偏振光测量磁性液体的磁双折射和磁二向色性的 θ 扫描技术. 测试系统的示意图见图 1. 在该系统中, 可通过计算机记录和分别来自测量光路的光电探头 (8) 和参考光路中的光电探头 (12) 的信号. 在加场测量前, 首先通过偏振器 (10) 调整光电探头 (8) 和 (12) 测得的光强度相同为 I_b . 加场测量时, 可得到 $T(\theta) = I_t(\theta)/I_b$ ($I_t(\theta)$ 为由分析器 (7) 在 θ 角测得的强度), 即

$$T(\theta) = \frac{I_t(\theta)}{I_0} \frac{I_0}{I_b} \quad (4)$$

式中: I_0 为入射光的光强度. 因此 $T(\theta)$ 是与 θ 有关的加场后、前的相对透射率. 于是, 通过检偏器 (7) 的转动进行 θ 扫描可测得 $T-\theta$ 曲线. 在该曲线中, $\theta=0$ 为磁场方向; $\theta=90^\circ$ 为与场垂直的方向.

本实验中使用了 He-Ne 激光器, 其波长为 $\lambda = 632.8 \text{ nm}$, 玻璃样品盒的厚度为 0.3 mm .



(1) 激光器; (2) 分光镜; (3) 偏振片; (4) $\lambda/4$ 波片; (5) 霍尔姆兹线圈; (6) 待测样品; (7) 检偏器; (8) 光电探头; (9) 励磁电源; (10) 偏振片; (11) 参比样品; (12) 光电探头; (13) 数据采集卡; (14) 计算机.

图 1 磁光测量系统 (a) 和 θ 扫描测量示意图 (b)

2.2 磁双折射和磁二向色性

一束圆偏振光透过各向异性介质后, 其透射光将变成椭圆偏振光. 从椭圆的长度和取向可以获知介质的光学性质^[13]. 在磁场作用下, 磁性液体中的单畴磁性纳米颗粒将沿场方向形成链状结构, 以致平行场方向和垂直场方向的折射率和吸收度不同, 呈现磁双折射效应 Δn 和磁二向色性 $\Delta \kappa$. 导致双折射效应的位相差 $\Delta \tau$ 以及导致二向色性的吸收度差 $\Delta \alpha$ 可分别表示为^[11]:

$$\Delta \tau = \arccos \sqrt{\frac{4 \tan^2 \beta (1 + \cot^2 2 |\Delta \theta|)}{(1 + \tan^2 \beta)^2 + 4 \tan^2 \beta \cdot \cot^2 2 |\Delta \theta|}} \quad (5)$$

$$\Delta \alpha = -\ln \tan \left\{ \frac{1}{2} \arctan \left[\frac{\tan(2 |\Delta \theta|)}{1 - \tan^2 \beta} \cdot \sqrt{[(1 + \tan^2 \beta)^2 + 4 \tan^2 \beta \cdot \cot^2 2 |\Delta \theta|]} \right] \right\} \quad (6)$$

式中: $\tan \beta = \sqrt{\frac{T_{\min}}{T_{\max}}}$, T_{\min} 和 T_{\max} 分别为 $T-\theta$ 曲线中 T 的最小值和最大值, 对应透射椭圆的短、长轴; $\Delta \theta$ 为 $T-\theta$ 曲线中 T_{\max} 对应的角度与 90° 之差, 即对应透射椭圆的取向角. 因此, 当入射光源一定 (即波长 λ 一定) 和样品厚度 l 一定时, 根据实验测得的 $T-\theta$ 曲线, 可导出磁性液体样品的磁双折射效应 Δn 和磁二向色性 $\Delta \kappa$.

3 结果与讨论

3.1 颗粒的表征

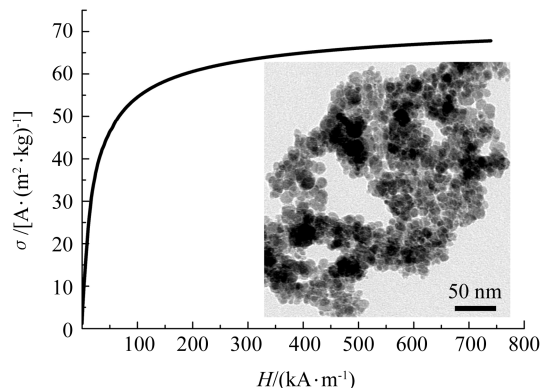
所制备的油酸包裹的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米颗粒的比磁化曲线如图 2 所示. 由高场 ($H \geq 677 \text{ kA/m}$) 的 $\sigma-1/H$ 关系, 导出其比饱和和磁化强度^[14]为:

$$\sigma_s = 74 \text{ Am}^2/\text{kg}$$

TEM 观察表明颗粒基本上为球形, 如图 2 中的插图所示. 统计分析确定颗粒粒径呈对数正态分布, 其中值粒径为 $x_g = 9.5 \text{ nm}$, 标准偏差为 $\ln \sigma_g = 0.3$.

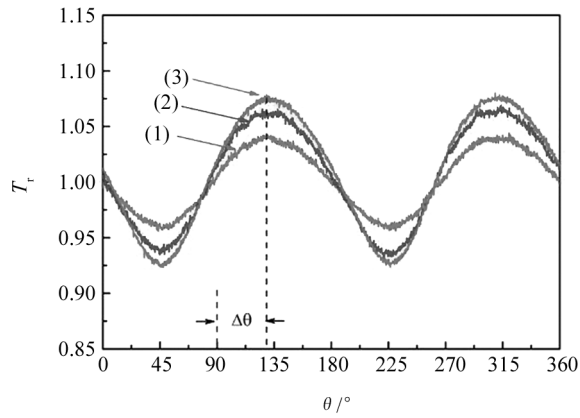
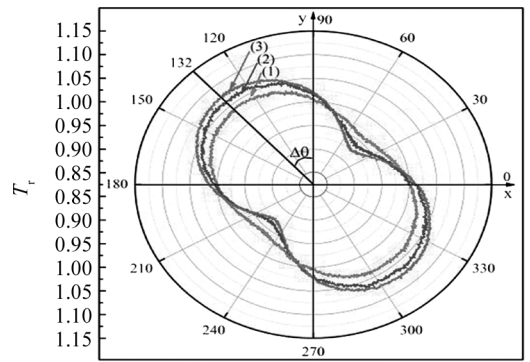
3.2 θ 扫描的实验结果

用右旋圆偏振光作为入射光, 通过 θ 扫描技术得到的在不同条件下的透过磁性液体样品的相对透射率分布的 $T-\theta$ 曲线 (图 3(a) 和图 4(a)), 曲线呈 180° 周期性. 通过极坐标表示 (图 3(b) 和图 4(b)), 可见 $T-\theta$ 曲线为闭合曲线, 具有椭圆的 180° 对称性特点, 表明在测量过程中, 样品的场致微结构相变是稳定的.



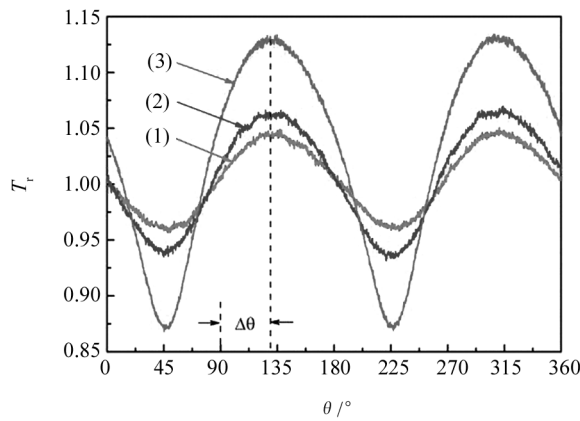
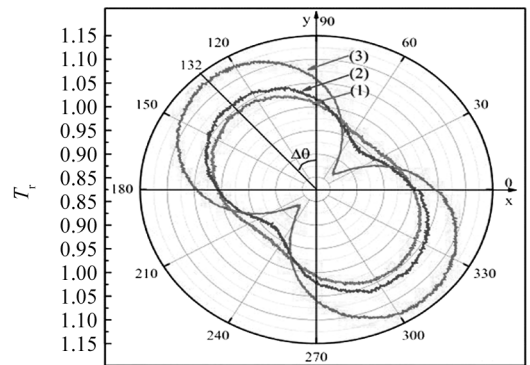
插图为典型的 TEM 图像.

图 2 颗粒的比磁化曲线

(a) 直角坐标的 $T-\theta$ 曲线(b) 极坐标的 $T-\theta$ 曲线

曲线(1)、(2)和(3)分别对应磁场 $H=100, 300$ 和 $500/4\pi$ kA/m 下的结果.

图 3 $\phi_v=1.2\%$ 的磁性液体样品在不同强度磁场下的 θ 扫描结果

(a) 直角坐标的 $T-\theta$ 曲线(b) 极坐标的 $T-\theta$ 曲线

曲线(1)、(2)和(3)分别对应颗粒体积分分数 $\phi_v=0.4, 1.2$ 和 2.0% 的结果.

图 4 $H=300/4\pi$ kA/m, 不同颗粒体积分分数的磁性液体的 θ 扫描结果

3.3 磁双折射效应和磁二向色性

从 θ 扫描的 $T-\theta$ 曲线得出的 T_{\min} , T_{\max} 和 $\Delta\theta$ 的实验数据见表 1 和表 2.

表 1 $\phi_v=1.2\%$ 样品, 在不同强度磁场下的实验数据

$H/(1/4\pi$ kA/m)	T_{\min}	T_{\max}	$\Delta\theta/^\circ$
100	0.960 5	1.039 2	42
300	0.939 8	1.062 0	42
500	0.926 7	1.074 8	42

表 2 $H=300/4\pi$ kA/m, 不同颗粒体积分分数样品的实验数据

$\phi_v/\%$	T_{\min}	T_{\max}	$\Delta\theta/^\circ$
0.4	0.960 0	1.045 0	42
1.2	0.939 8	1.062 0	42
2.0	0.871 0	1.131 0	42

根据实验得出的 T_{\min} , T_{\max} 和 $\Delta\theta$ 数据. 由公式(5)和(6)可分别得出位相差 $\Delta\tau$ 和吸收度差 $\Delta\alpha$. 进一步结合入射波长($\lambda=632.8$ nm)及样品厚度($l=0.3$ mm), 由公式(1)和(2)最后得到反映磁双折射效应的 Δn 和反映磁二向色性的 $\Delta\kappa$. 这些磁光结果列于表 3 和表 4 中.

表 3 $\phi_v = 1.2\%$ 样品, 在不同强度磁场下的磁光结果

$H/(1/4\pi \text{ kA/m})$	$\Delta\tau/^\circ$	$\Delta\alpha/(\times 10^{-3})$	$\Delta n/(\times 10^{-5})$	$\Delta\kappa/(\times 10^{-6})$
100	2.242 3	4.108 4	1.313 8	1.381 1
300	3.480 9	6.420 7	2.039 5	2.142 2
500	4.222 5	7.729 8	2.474 1	2.596 6

表 4 $H = 300/4\pi \text{ kA/m}$, 不同颗粒体积分数样品的磁光结果

$\phi_v/\%$	$\Delta\tau/^\circ$	$\Delta\alpha/(\times 10^{-3})$	$\Delta n/(\times 10^{-5})$	$\Delta\kappa/(\times 10^{-6})$
0.4	2.416 4	4.409 7	1.415 9	1.487 7
1.2	3.480 9	6.420 7	2.039 5	2.142 2
2.0	7.421 7	13.592 0	4.345 6	4.557 6

表 3 和表 4 的结果表明, 所制备的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 煤油基磁性液体, 磁双折射效应 Δn 和磁二向色性 $\Delta\kappa$ 随磁场强度的增强或颗粒体积分数的增加而增大. 这个结果可解释如下:

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 属介电各向同性的立方晶体, 其球形纳米颗粒的光学性质是各向同性的, 因此其分散的单颗粒体系不会产生磁双折射效应和磁二向色性^[15]. 从 TEM 观察知, 所制备的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 煤油基磁性液体中的纳米颗粒是基本为球形的, 因此其磁光效应来自于场致链结构而非单颗粒作用. 在外磁场作用下, 磁性液体样品中的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米颗粒的磁矩趋于场方向, 形成类链场致结构. 当磁性液体的颗粒体积分数 ϕ_v 小于 5% 时, 链间的磁相互作用可忽略, 仅仅存在链中的近邻两颗粒的相互作用^[16], 随着外磁场强度的增强或随着磁性液体内部颗粒体积分数的增大, 场致链的平均长度增长^[17]. 因为磁双折射效应 Δn 和磁二向色性 $\Delta\kappa$ 与链的平均长度成正比^[18], 所以当颗粒体积分数一定时 ($\phi_v = 1.2\%$), Δn 和 $\Delta\kappa$ 随磁场增强而增大; 当磁场一定时 ($H = 300/4\pi \text{ kA/m}$), Δn 和 $\Delta\kappa$ 随 ϕ_v 增强而增大.

4 结 论

- 1) 采用化学诱导相变制备的球形的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米颗粒可通过油酸包裹合成煤油基磁性液体.
- 2) 由圆偏振光作为光源, 通过 θ 扫描技术, 可得到具有磁双折射效应 Δn 和磁二向色性 $\Delta\kappa$ 信息的 $T-\theta$ 曲线.
- 3) 从 $T-\theta$ 曲线可判断样品的稳定性, 从相关参数可解析得到的 Δn 和 $\Delta\kappa$.
- 4) 所制备的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性液体的磁双折射效应和磁二向色性源自于场致链结构. Δn 和 $\Delta\kappa$ 随颗粒体积分数的增大或磁场强度的增强而增加.

参考文献:

- [1] ODENBACH S. Ferrofluids-Magnetically Controlled Suspensions [J]. Colloids Surf A, 2003, 217(1-3): 171-178.
- [2] FELICIA LJ, VINOD S, PHILIP J. Recent Advances in Magnetorheology of Ferrofluids (Magnetic Nanofluids)-A Critical Review [J]. J Nanofluids, 2016, 5: 1-22.
- [3] XU M, RIDDER PJ. Linear Dichroism and Birefringence Effects in Magnetic Fluids [J]. J Appl Phys, 1997, 82: 326-332.
- [4] PHILIP J, LASKAR J M. Optical Properties and Application of Ferrofluids-A Review [J]. J Nanofluids, 2012, 1: 3-20.
- [5] TAKETOMI S, OGAWA S, MIYAJIMA H, et al. Magnetic Birefringence and Dichroism in Magnetic Fluid [J]. IEEE Tran J Magn Japan, 1989, 4: 384-389.
- [6] MATINEZ L, CECELJI F, RAKOWSKI R. A Novel Magneto-Optic Ferrofluid Material for Sensor Applications [J]. Sens Actuators A, 2005, 123/124: 438-443.
- [7] ASUHA S, ZHAO S, WU H W. One Step Synthesis of Maghemite Nanoparticles by Direct Decomposition of Fe-Urea Complex and Their Properties [J]. J Alloys Compound, 2009, 472(1): L23-L25.
- [8] WEN B C, LI J, LIN YQ, et al. A Novel Preparation Method for $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles and Their Characterization [J]. Mater Chem Phys, 2011, 128: 35-38.

- [9] MAO H, LI J, CHEN LL, et al. Modification Using Additional NaOH for the Preparation of the γ -Fe₂O₃ Nanoparticles by Chemically Induced Transition [J]. *Micro Nano Lett*, 2014, 9(11): 782–786.
- [10] LI JM, LI J, MAO H, et al. Ionic Ferrofluids Comprising γ -Fe₂O₃ Nanoparticles Prepared by Chemically Induced Transition: Synthesis and Magnetization Behavior [J]. *J Nanofluids*, 2016, 5: 42–47.
- [11] FU J, LI J, LIN Y Q. Study of Magneto-Optical Effects in γ -Fe₂O₃/ZnFe₂O₄ Nanoparticles Ferrofluids, Using Circularly Polarized Light [J]. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2012, 55(8): 1404–1411.
- [12] MENG X S, HE Z H, ZHAO J W, et al. Oleic Acid Surface Modification in the Preparation of Magnetic Nanoparticles by a Chemically Induced Transition [J]. *IEEE Tran On Magnet*, 2018, 54: 2300107.
- [13] BORN M, WOLF E. Principles of Optics [M]. Seventh (Expanded) Edition, University of Cambridge, England 1999, 25–28.
- [14] 毛红, 陈龙龙, 李建, 化学诱导相变法制备 γ -Fe₂O₃ 磁性纳米颗粒的尺寸研究 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2016, 38(1): 126–132.
- [15] CHEN L L, LI J, QIU X Y, et al. Magneto-Optical Effect in a System of Colloidal Particle Having Anisotropic Dielectric Property [J]. *Opt Commun*, 2014, 316: 146–151.
- [16] MENDELEV V, IVANOV A. Magnetic Properties of Ferrofluids; An Influence of Chain Aggregates [J]. *J Magn Magn Mater*, 2005, 289: 211–214.
- [17] YUSUF N A. Field and Concentration Dependence of Chain Formation in Magnetic Fluids [J]. *J Phys D-Appl Phys*, 1988, 22: 1916–1919.
- [18] YUSEF N A, MANASRAH D A, ABDALLAH M A, et al. The Temperature Dependence of the Optical Anisotropy in Magnetic Fluids; Birefringence and Dichroism [J]. *J Magn Magn Mater*, 1994, 138: 173–188.

Synthesis of Ferrofluids Based on Chemically Induced Transition and Their Magneto-Optical Effects

LIU Lin¹, MENG Xiang-shen², LIN Yue-qiang², LI Jian²

1. School of Electronic and Information Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: Magnetic nanoparticles of γ -Fe₂O₃ prepared with the method of chemically induced transition and wrapped in a layer of membrane-like surface with oleic acid can be dispersed in kerosene to synthesize ferrofluids. When a circularly polarized light travels through a ferrofluid sample in the presence of an external magnetic field, magnetic birefringence and magnetic dichroism effects cause the transmitted light to behave as an elliptically polarized light. Using circularly polarized light as the illumination source and the θ -scan technique, a $T-\theta$ curve with the angular distribution of relative intensity for the transmitted light, which corresponds to elliptically polarized light, is obtained. From the $T-\theta$ curve, the T_{\min} , T_{\max} of relative transmission strength and the orientation angle (OA) of the ellipse $\Delta\theta$ can be obtained. According to these parameters, information of the magnetic birefringence Δn and the dichroism $\Delta\kappa$ can be deduced. Experimental results indicate that both Δn and $\Delta\kappa$ increase with the applied magnetic field strength or the particle's volume fraction in the ferrofluids. For the ferrofluids, the magneto-optical effects result from the formation of a chain-like structure from the dispersed particle system under the external magnetic field.

Key words: ferrofluid; synthesis; magneto-optical effect; circularly polarized light; θ -scan technique

