

金纳米流体的电场可调光学性质*

赵 晟 尹剑波[†] 赵晓鹏

(西北工业大学电流变技术研究所, 西安 710129)

(2009 年 8 月 4 日收到; 2009 年 8 月 27 日收到修改稿)

利用多次还原法制备了不同粒径的金纳米颗粒, SEM 和粒度分析表明其平均粒径分别为 11 nm, 35 nm 和 58 nm. 进一步通过表面活性剂辅助的液相转移法制备出不同粒径的油基金纳米流体, 测试了金纳米流体在电场作用下的光学性质. 结果表明金纳米流体在电场作用下表现出明显的双折射现象, 且随电场强度的变化双折射具有可调节性. 金颗粒粒径和浓度对折射率有明显影响, 在实验采用的浓度范围内, 折射率随金颗粒浓度和粒径的增加而减小. 最后, 利用电流变液结构转变机理对金纳米流体的电致双折射进行了分析.

关键词: 纳米流体, 双折射, 电流变液

PACC: 4660H, 4410, 4225L

1. 引 言

电流变液通常是由高介电常数的颗粒分散在绝缘油中形成的悬浮液, 其特点是自身黏度可随外加电场强度发生快速连续变化, 表现出流变性能的可调节性^[1]. 这种电场可调的流变性能源于电流变液内部结构在电场作用下的转变, 即电流变液中的介电颗粒在外加电场作用下发生极化, 从而产生颗粒间相互作用, 排列成链柱结构, 这样电流变液的内部结构由无场下的各向同性转变为有场时的各向异性. 这种结构的转变不仅影响力学性能^[2-4], 对电流变液的电学、光学、电磁学、声学等性质均有显著影响. Zhou 等研究了电流变液的非线性光学效应^[5], 我们实验室则系统研究了电流变液对微波和可见光的反射和透射的调控作用^[6-9]以及电流变液对低频声波的调节作用^[10]. 然而, 由于传统电流变液通常是由微米颗粒组成, 导致颗粒极易沉降、悬浮液稳定性较差, 特别在光学应用上, 由于颗粒尺寸较大还使其透光性能很差. 尽管采用与分散介质折射率匹配的分散颗粒, 如 SiO₂ 与硅油体系^[11], 可改善电流变液的光透过性, 但由于分散体系与分散介质的介电常数失配度较小, 而导致电场可调节的光学性质变化很小. 最近, Zhao 等人曾研究了微乳液基的双液相电流变液的光学可调性, 其优点是光

学透明, 电场可调节的变化也较大, 但缺点是液滴受外加电场作用后易产生聚并现象, 从而导致体系的稳定性较差^[12].

纳米流体是一种纳米粒子分散在水或有机溶剂中形成的胶体或流体, 其重要的特征是小尺寸效应、高悬浮稳定性和良好流动性等, 在传热和微流体上被认为有重要的应用前景^[13,14]. 卢倩等曾从实验上初步证明了纳米流体的黏度可通过电场进行调节^[15]. 此外由于分散颗粒为纳米尺寸, 因此纳米流体在可见光具有很好的透明性. Chassagne 等人曾研究了聚苯乙烯纳米流体在电场作用下的双折射行为, 但由于聚苯乙烯介电常数较低, 使体系的电致双折射变化并不明显^[16]. 另一方面, 金属纳米流体是被研究最广泛的纳米流体, 但以往研究主要集中在导热性质上^[13,14,17]. 实际上, 纳米贵金属颗粒有着一系列特殊的性质, 如强的表面等离子体谐振^[18]、负介电行为^[19]等, 因此, 金属纳米流体可能表现出一些特殊的光学行为, 如 Yaroslav 等人曾从理论上预言金纳米流体可能产生负折射现象^[20].

本文利用“多次还原法”制备了不同粒径的纳米金颗粒, 并通过表面活性剂辅助的液相转移法获得了不同浓度的油基金纳米流体, 研究了其在电场作用下的光学行为. 实验发现, 在电场作用下, 金纳米流体具有明显的电致双折射现象, 且双折射现象可通过电场强度的变化进行调节. 此外, 金颗粒粒

* 国家自然科学基金(批准号:50602036)、西北工业大学基础研究计划(批准号:WO18101)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: jbyin@nwpu.edu.cn

径和浓度被发现对双折射折射率有明显影响. 最后, 我们利用电流变液结构转变机理对金纳米流体的电致双折射进行了分析.

2. 实验部分

2.1. 单分散金溶胶的制备

1) 11 nm 金溶胶的制备^[21]: 将 15 mL 浓度为 35 mM 的 $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$ 溶液加入到 200 mL 的沸水中, 搅拌 1 min 后向其中加入 4 mL 浓度为 35 mM 柠檬酸钠与 25 mM 柠檬酸的混合溶液; 在溶液变黑(约 10 s)之前加入 4 mL 浓度为 40 mM 的 NaBH_4 , 70 mM 柠檬酸钠与 50 mM 柠檬酸的混合溶液; 继续加热 10 min 后停止加热及搅拌, 此时获得酒红色的粒径为 11 nm 的金溶胶.

2) 35 nm 金溶胶的制备: 将上述得到的 11 nm 的金溶胶取 1 mL 分散到 29 mL 去离子水中, 经搅拌分散均匀; 向其中加入 0.2 mL 浓度为 0.4 M 的 $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$ 溶液, 在搅拌下加热到 35 °C 时加入 0.5 mL 混合还原剂(35 mM 的柠檬酸钠与 0.15 mM 抗坏血酸的混合溶液); 将溶液以 10 °C/s 的升温速度加热至沸腾并保持 30 min, 此时获得灰红色的 35 nm 的金溶胶.

3) 58 nm 金溶胶的制备: 取 0.3 mL 35 nm 的金溶胶, 分散到 29 mL 的去离子水中, 搅拌分散均匀后重复 2) 中的操作, 获得咖啡色的 58 nm 的金溶胶.

2.2. 金纳米流体的制备

以变压器油(密度 = $0.90 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$, 表观黏度 = $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) 为基液的金纳米流体采用表面活性剂辅助的液相转移法制备, 即先将 0.6 mL span 80 分散至 6 mL 变压器油中, 并充分搅拌均匀; 向其中加入一定量($x \text{ mL}$)的金溶胶($x = 0.5, 1, 2, 3, 4$); 35 °C 下经过搅拌使其形成清澈、透明的以变压器油为基液的金纳米流体.

2.3. 表征与性能测试

金纳米颗粒的形貌通过 JSM-6700 型扫描电子显微镜表征; 粒径分布通过使用 Zeta ZS90 电位与粒度分析仪分析; 紫外—可见—近红外吸收光谱使用 Hitachi U-4100 紫外—可见—近红外分光光度计测量.

为测量电场下的光学行为, 将上述制备的金纳

米流体装入由 ITO 导电玻璃和绝缘玻璃组成的长方体形状的样品池中, 电场通过 GTW-010 型高压电源加载到样品池前后两块 ITO 玻璃平板电极上, 设电场方向为 z 方向(即光轴方向), 如图 1 所示. HJ-1 型氦氖激光束($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) 以一定的入射角从样品池的绝缘玻璃一侧垂直于电场方向入射, 即入射面垂直于光轴, 这样 o 光和 e 光均满足折射定理, 从而可以通过测量两光的入射和折射角直接得出折射率 n_o 和 n_e .

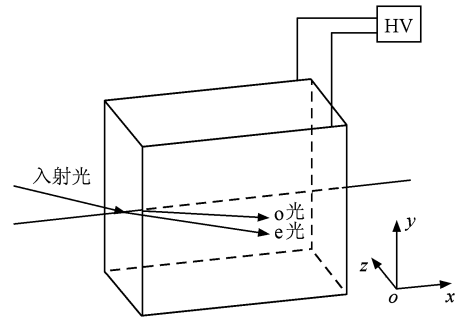


图1 光学测试系统示意图

3. 结果与讨论

3.1. 实验结果

图 2(a) — (c) 给出三种不同粒径金颗粒的 SEM 照片, 从图中可以看到, 所制备的金纳米颗粒呈球形, 具有良好的分散性. 图 2(d) 所示的粒度分析表明三种金纳米颗粒的平均粒径分别为 11 nm, 35 nm, 58 nm. 图 2(e) 则为三种金纳米颗粒的胶体的紫外—可见吸收光谱, 可见随金纳米颗粒粒径的增大, 金的本征等离子吸收峰值发生红移^[22], 分别为 520 nm, 535 nm 和 550 nm. 同时可以注意到金的等离子吸收峰的半峰宽仍较窄, 表明所制备的金纳米颗粒的粒径分布较窄^[23].

图 3 显示了通过表面活性剂辅助的液相转移法制备的金纳米流体的照片. 这些纳米流体具有良好的透光性和稳定性, 这主要因为表面活性剂起到了很好的分散和保护作用. 在电场作用下, 这些金纳米流体被发现具有明显的双折射效应. 图 4(a) — (f) 为典型的含有 11 nm 的金纳米流体在不同电场强度下的双折射现象. 未加电场时, 折射光线只有一条; 当电场施加时, 光线分为两条(即 o 光和 e

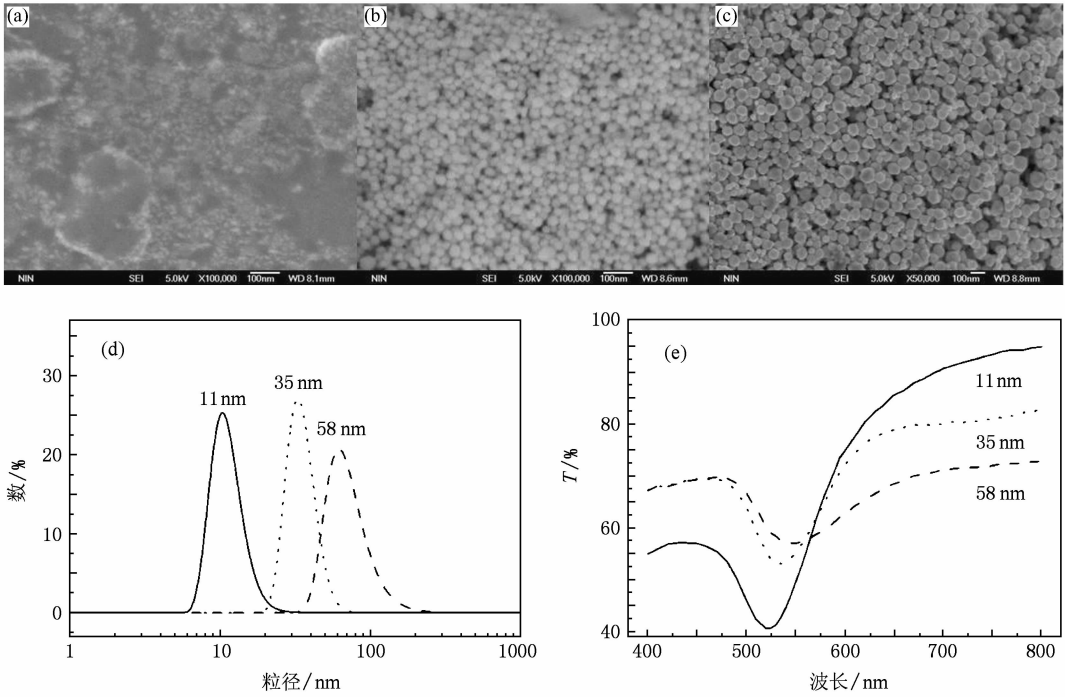


图2 纳米金颗粒的SEM照片及粒度分析 (a)一(c)金纳米颗粒SEM照片;(d)金纳米颗粒的粒度分析,平均粒径分别为11 nm,35 nm和58 nm;(e)纳米金颗粒的透射图谱

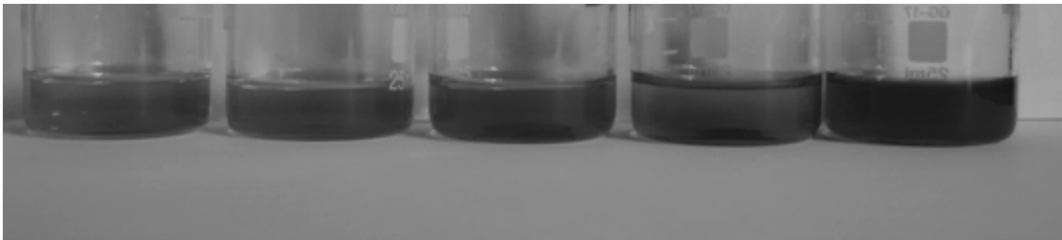


图3 金纳米流体照片

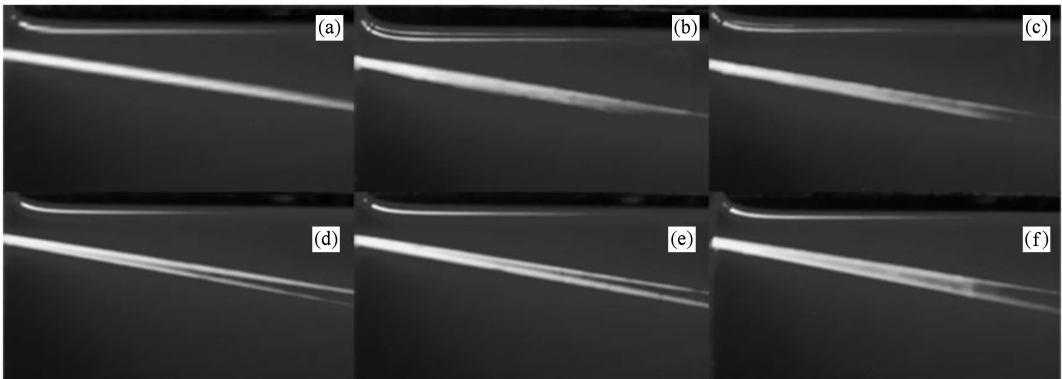


图4 不同电场对金纳米流体的双折射效应的影响 (a) 0 kV/mm;(b) 0.25 kV/mm;(c) 0.5 kV/mm;(d) 0.75 kV/mm;(e) 1 kV/mm;(f) 1.25 kV/mm($x=4$ mL,照片沿电场方向拍摄,即垂直于入射光方向拍摄)

光),裸眼可清晰地观察到明显的双折射现象.特别是随外加电场强度的增加, o 光和 e 光之间的夹角

逐渐增大.图5则给出了双折射率随电场强度的变化关系,其中 o 光折射率随电场变化较小,而 e 光折

射率随外加电场强度的增大明显减小. 同时, 我们注意到比较普通悬浮体^[12,16], 该金纳米流体的电致双折射变化更为明显, 这可能由于金颗粒与分散介质具有更大的介电常数失配所致.

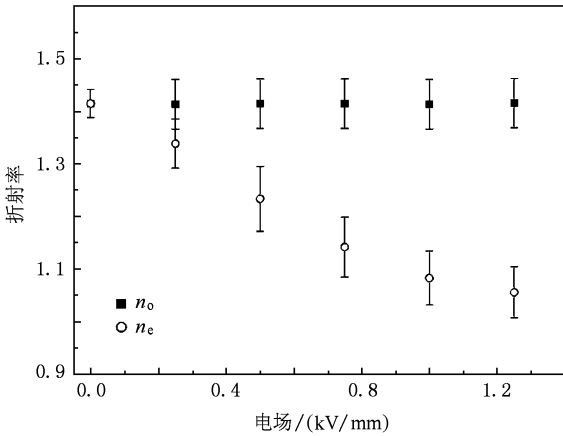


图5 不同电场下金纳米流体的折射率($x = 4$ mL)

为了进一步了解金纳米流体的可调双折射行为, 图6显示了不同粒径、不同浓度的金纳米流体在 0.8 kV/mm 电场强度下的折射率变化情况. 从图中可以看出当流体中金颗粒浓度过低时($x \leq 0.5$ mL), $n_o \approx n_e$, 即在电场作用下没有明显的双折射现象. 这可能主要因为金浓度过低, 电场无法导致流体结构从各向同性转变为各向异性. 随着金颗粒浓度的增加, 体系出现电致双折射现象, 但不同于传统介电颗粒悬浮液(如 SiO_2 、聚苯乙烯微球^[16]), n_o 与 n_e 随着金纳米颗粒的浓度、粒径的增加而减小. 根据金纳米流体的紫外—可见—近红外吸收光谱, 这可能主要由于流体中分散的金颗粒团簇在该波长下具有负的介电常数所致^[24], 我们在后边将对其给予进一步分析.

3.2. 讨论

根据电流变液的结构转变机理, 具有与悬浮介质介电和电导失配的悬浮颗粒在电场作用下因极化而取向, 从而会使悬浮液结构由各向同性转变为各向异性^[25,26]. 这里, 由于电导失配, 修饰有表面活性剂的金纳米颗粒在电场作用下沿电场方向取向, 纳米流体由各向同性转变为各向异性^[27].

设施加的电场方向为 z 轴, 金纳米颗粒在 z 轴方向取向, 则加电场后该纳米流体类似于光轴为 z 方向的单轴晶体^[28], 则金纳米流体的相对介电常数可表示如下:

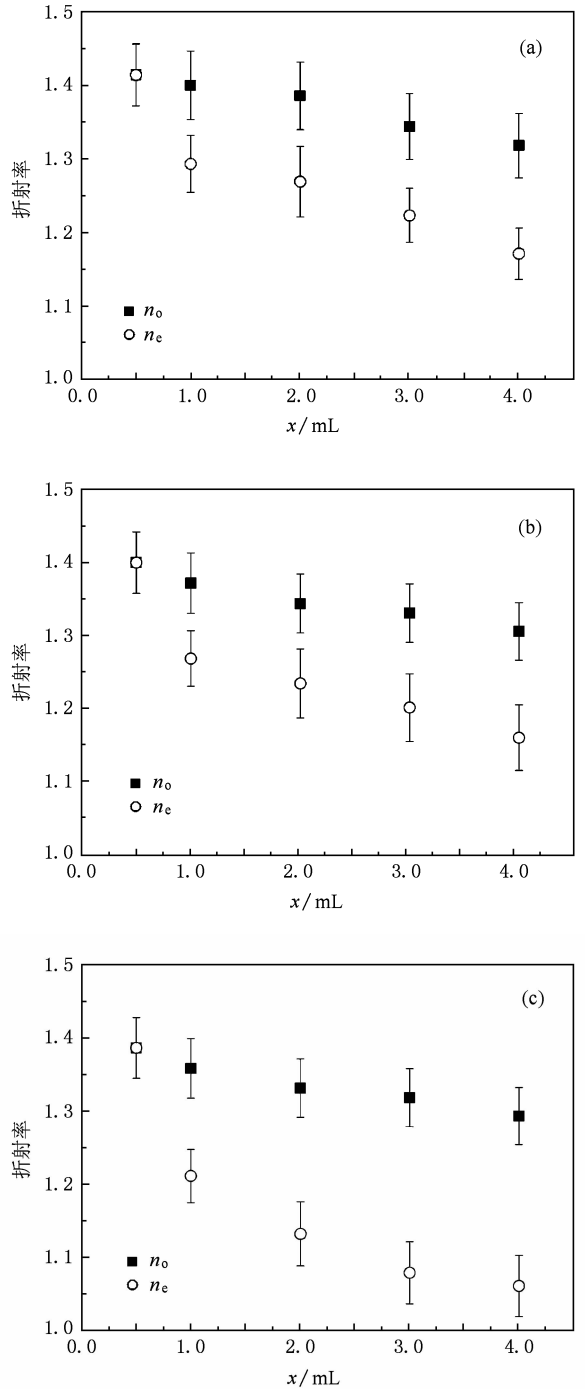


图6 不同粒径、不同浓度的金纳米流体在 0.8 kV/mm 电场下的折射率 (a)11 nm; (b)35nm; (c)58 nm

$$\varepsilon_r = \begin{pmatrix} \varepsilon_{rx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{ry} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{rz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_o^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_o^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_e^2 \end{pmatrix}. \quad (1)$$

将(1)式代入菲涅耳方程计算, 可得纳米流体的两个折射率, n_1 和 n_2

$$n_1^2 = n_o^2,$$

$$n_2^2 = \frac{n_0^2 n_e^2}{n_0^2 \sin^2 \theta + n_e^2 \cos^2 \theta}, \quad (2)$$

其中 θ 为入射光线与 z 轴的夹角. 当光波波矢沿 z 轴方向时, $n_1 = n_2 = n_0$, 无双折射现象; 当光波垂直于 z 轴传播时, 由折射率椭球可知 n_0 不等于 n_e , 即 $n_2 = n_e \neq n_1$, 此时若入射光线不以垂直方向入射到光轴与界面平行的单轴晶体, o 光和 e 光的传播方向不一致, 能观察到两光线的分开, 即在纳米流体内将出现两条折射光线, 于是在电场作用下可观测到明显的双折射现象.

由于电流变液的结构转变与外加电场的大小有关, 在中等强度的电场作用下, 发生各向异性结构转变的流体的介电常数沿电场方向上的分量随电场强度的变化呈线性变化^[25]. 而根据(1)式中给出的相对介电常数与折射率之间的关系, 将图5中所得的折射率做平方处理, 可以看到 ε_{xz} 随着电场的增大大致呈现线性衰减, 而 ε_{xx} 和 ε_{yy} 随电场的增加基本不变. 这表明电致双折射随电场变化主要是由于金纳米流体的相对介电常数随电场改变所致.

进一步, 在电场作用下, 由于流体的结构取向, 因此流体的相对介电常数在 z 轴方向上的分量可用以下公式近似表示^[25]:

$$\varepsilon_{xz} = (1 - \varphi)\varepsilon_f + \varphi\varepsilon_p = \varepsilon_f + \varphi(\varepsilon_p - \varepsilon_f), \quad (3)$$

其中, φ 为金颗粒的浓度, ε_f 为变压器油和表面活性剂 span 80 混合后的相对介电常数, ε_p 为金颗粒的相对介电常数. 对于块体或无限大金膜, 依据 Johnson-Christy 实验^[24], ε_p 在本实验所采用的光波长 (632.8 nm) 下应为负值; 然而对于金纳米颗粒, 将在等离子体频率附近 ε_p 才呈现负值^[29], 但根据前面金溶胶的可见光透射曲线(图2(e))我们可以看到实验采用的光波长 632.8 nm 并不在所制备的金纳米颗粒的等离子体频率处. 然而, 测量通过相转移法制备的金纳米流体的紫外—可见—近红外光谱, 我们发现金的等离子体频率发生明显红移和一定宽化(如图7). 根据先前研究^[30,31], 我们认为这可能主要因为金纳米颗粒所处的介质环境变化和—些金团聚簇的形成所致. 这样, 从图7可以看出在 632.8 nm 附近纳米流体中金介电常数可能为负值, 即可能出现 $\varepsilon_p < \varepsilon_f$ 情况, 从而不同于普通介质, 由(3)式可以得出, ε_{xz} 随金纳米流体中金颗粒浓度的增加而减小; 而金纳米流体中金颗粒粒径的

增大等同加大了纳米流体中金颗粒的浓度, 于是, ε_{xz} 也随金纳米流体中金颗粒粒径的增加而减小, 从而导致了金纳米流体的折射率随颗粒浓度和颗粒粒径增大而变小. 特别是从图5可以看出, 在高金颗粒浓度和足够强的电场作用下, 金纳米流体对于 e 光的折射率会进一步减低, 甚至可能接近于空气, 然而实验也发现随金颗粒的浓度和电场强度增大时, 颗粒团聚现象变得非常明显, 流体稳定性明显下降.

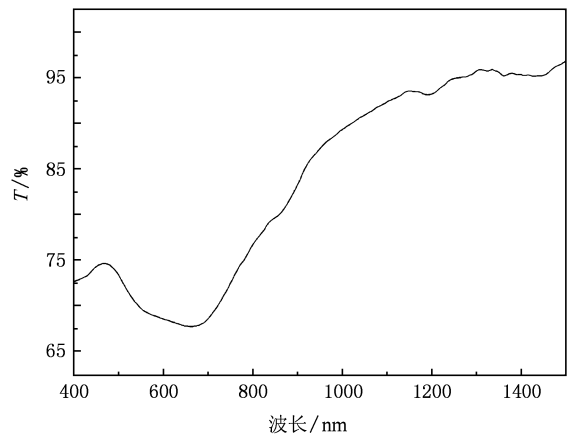


图7 金纳米流体的透射图谱(11 nm, $x = 4$ mL)

4. 结 论

利用多次还原法制备了平均粒径分别为 11 nm, 35 nm 和 58 nm 的纳米金颗粒, 并通过表面活性剂辅助的液相转移法制备出油基金纳米流体. 测试金纳米流体在电场作用下的光学性质发现金纳米流体具有明显的电致双折射现象, 且随电场强度的变化双折射具有可调节性. 而金颗粒粒径和浓度对双折射的折射率有明显影响, 折射率随金颗粒浓度和粒径的增加而减小, 根据所测量的金纳米流体的紫外—可见—近红外光谱, 这可能由于纳米流体中金在所采用的光波长下具有负的介电常数所致. 最后, 基于电流变液的结构转变机理, 我们认为金纳米流体的电致双折射可能主要归因于修饰有表面活性剂的金纳米颗粒在电场作用下发生沿电场方向取向, 纳米流体由各向同性转变为各向异性, 从而导致了金纳米流体的介电参数发生各向异性的变化所致.

- [1] Block H, Kelly J P 1988 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **21** 1661
- [2] Hao T 2001 *Adv. Mater.* **13** 1847
- [3] Zhao X P, Yin J B, Tang H 2006 *Smart Materials and Structures: New Research*, Reece P L Ed, Nova Science Publishing, p1—66
- [4] Zhao X P, Yin J B 2006 *J. Ind. Eng. Chem.* **12** 184
- [5] Zhou L W 1994 *Int. J. Mod. Phys. B* **8** 2921
- [6] Zhao X P, Fan J J 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1302 (in Chinese) [赵晓鹏、范吉军 2001 物理学报 **50** 1302]
- [7] Huang M, Zhao X P, Wang B X, Yin J B, Cao C N 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1895 (in Chinese) [黄敏、赵晓鹏、王宝祥、尹剑波、曹昌年 2004 物理学报 **53** 1895]
- [8] Zhao X P, Huang M, Tang H, Yin J B, Guo H L, Luo C R 2005 *Phys. Lett. A* **339** 159
- [9] Zhao X P, Zhang Q Y, Qu C Z 1999 *Acta Photo. Sin.* **12** 1071 (in Chinese) [赵晓鹏、张秋艳、渠长振 1999 光子学报 **12** 1071]
- [10] Tang H, Luo C R, Zhao X P 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 2337
- [11] Zhao X P, Zhao Q, Gao X M 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 4309
- [12] Zhao Q, Zhao X P, Qu C Z, Xiang L Q 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1985
- [13] Choi U S 1995 *ASME FED* **231** 99
- [14] Xuan Y, Li Q 2000 *J. Heat Fluid Flow* **21** 58
- [15] Lu Q, Xiang L Q, Huang J X, Zhao X P 2008 *J. Mater. Res.* **22** 500 (in Chinese) [卢倩、向礼琴、黄景兴、赵晓鹏 2008 材料研究学报 **22** 500]
- [16] Chassagne C, Bedeaux D, Kopper G J M 2006 *J. Colloid Interf. Sci.* **295** 528
- [17] Xie H Q, Xi T G, Wang J C 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1444 (in Chinese) [谢华清、奚同庚、王锦昌 2003 物理学报 **52** 1444]
- [18] Zheng J J, Sun G 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5210 (in Chinese) [郑俊娟、孙刚 2005 物理学报 **54** 5210]
- [19] Dong L J, Jiang H T, Yang C Q, Shi Y L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4657 (in Chinese) [董丽娟、江海涛、杨成全、石云龙 2007 物理学报 **56** 4657]
- [20] Yaroslav A U, Gennady S, Jonathar F 2007 *Opt. Exp.* **15** 14129
- [21] Bigall N C, Harling T, Klose M, Simon P, Eng L M, Eychmuller A 2008 *Nano Lett.* **8** 4588
- [22] Averitt R D 1999 *J. Opt. Soci. Am. B* **16** 1824
- [23] Liu X F, Jiang C Z, Ren F, Fu Q 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4633 (in Chinese) [刘向绯、蒋昌忠、任峰、付强 2005 物理学报 **54** 4633]
- [24] Johnson P B, Christy R W 1972 *Phys. Rev. B* **6** 4370
- [25] Wen W J, Men S Q, Lu K Q 1997 *Phys. Rev. E* **55** 3015
- [26] Brandt P C, Ivlev A V, Morfill G E 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 204513
- [27] van der Zande B M I, Koper G J M, Lekkerkerker H N W 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 5754
- [28] Zhang X J, Zhao J L, Hou J P 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4668 (in Chinese) [张晓娟、赵建林、侯建平 2007 物理学报 **56** 4668]
- [29] Liu N, Guo H C, Fu L W, Kaiser S, Schweizer H, Giessen H 2007 *Adv. Mater.* **19** 3628
- [30] Mulvaney P 1996 *Langmuir* **12** 788
- [31] Gao X Y, Xing G M, Chu W G 2008 *Adv. Mater.* **20** 1794

Tunable optical properties of Au nanofluids under electric field*

Zhao Sheng Yin Jian-Bo[†] Zhao Xiao-Peng

(*Institute of Electrorheological Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China*)

(Received 4 August 2009; revised manuscript received 27 August 2009)

Abstract

Using a repeating deoxidization method, we prepared Au nanoparticles with different mean sizes of 11 nm, 35 nm and 58 nm. Then the Au nanoparticles were dispersed in mineral oil to form Au nanofluids by the surfactant-assisted phase transition technique. Under electric field, the optical properties of the Au nanofluids were measured. It was found that the Au nanofluids exhibit significant electric field-induced birefringence and the birefringence index can be adjusted by changing the external electric field strength. Furthermore, the birefringence index is influenced by the Au concentration and particle size. Within the suitable particle concentration range, the index decreases with the increase of Au concentration and particle size. Finally, we further discuss the electric field-induced birefringence phenomena of the Au nanofluids according to the structure transformation mechanism of electrorheological fluids under electric field.

Keywords: nano-fluids, birefringence, electrorheological fluids

PACC: 4660H, 4410, 4225L

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50602036), NPU Foundation for Fundamental Research (Grant No. W018101).

[†] Corresponding author. E-mail: jbyin@nwpu.edu.cn