

doi: 10.3788/gzxb20164505.0516003

SiO₂@Fe₃O₄@C 胶体纳米颗粒的制备及其光学性质

王重阳^{1,2}, 乔玄玄¹, 孙爱华¹, 郭建军¹, 诸跃进², 许高杰¹

(1 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

(2 宁波大学 理学院, 浙江 宁波 315211)

摘 要: 制备了 SiO₂@Fe₃O₄@C 核壳结构颗粒, 粒径可控, 形貌均一. 研究了在电场调控下, 不同粒径, 不同浓度的 SiO₂@Fe₃O₄@C 纳米颗粒悬浮液在不同溶剂下的光学性质, 结果表明: 150 nm SiO₂@Fe₃O₄@C 颗粒在质量分数 10% 浓度下得到的反射光谱可调节范围最宽, 从 735 nm 蓝移到 540 nm; 随着颗粒悬浮液浓度的增加, 反射光谱会整体蓝移. 将粒径为 150 nm 的粒子分散到不同的溶剂中, 其电场响应性具有溶剂依赖性, 溶剂折射率越大, 反射波长越大. 悬浮液的响应时间为 150 ms, 当撤去电场后, 悬浮液具有一定的回复性.

关键词: 纳米颗粒; 核壳结构; 反射光谱; 响应时间; 回复性

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2016)05-0516003-6

Preparation and Optical Properties of SiO₂@Fe₃O₄@C Colloidal Nanoparticles

WANG Chong-yang^{1,2}, QIAO Xuan-xuan¹, SUN Ai-hua¹, GUO Jian-jun¹, ZHU Yue-jin², XU Gao-jie¹

(1 Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo, Zhejiang 315201, China)

(2 Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

Abstract: Highly dispersed SiO₂@Fe₃O₄@C core-shell nanoparticles with controllable particle sizes were prepared. Under electric field, the optical properties of SiO₂@Fe₃O₄@C nanoparticle suspensions of different size, different concentrations, different the solvent was studied, and the results show that the reflection spectrum of 150 nm SiO₂@Fe₃O₄@C nanoparticles at a concentration of 10% (mass fraction) obtain the widest tunable range from 735 nm to 540 nm. With increasing concentration of nanoparticle suspension, the overall reflectance spectra blue shift. The solvent dependence of the electric field-responsive photonic crystals by dispersing 150 nm particles into different solvents was investigated, and the results show that the greater refractive index, the greater the reflection wavelength. The response time of the suspensions is 150 ms, and the suspensions have recovery after electric field disappeared.

Key words: Nanoparticles; Core-shell structure; Reflectance spectrum; Response time; Recovery

OCIS Codes: 160.4236; 160.4238; 160.4760; 300.6550; 350.4238

0 引言

光子晶体的响应性是指在电、磁、光、热、化学等环境刺激下, 光子晶体的光学性质会随之变化, 且变化可逆, 可控. 响应性光子晶体在显示、生物化学传感、光子打印、装饰、防伪等领域有着重要应用^[1-3]. 单分散的胶体纳米粒子具有高度均匀的粒径、形状、化学组成及表面性质, 是理想的组装响应性光子晶体的材料. 通过气液界面组合法、蒸发诱导法、电泳沉积法等方法, 单分

散胶体颗粒可以组装成一维、二维和三维周期结构^[4-7].

YIN Y 等^[8]制备了包覆有聚合电解质的 Fe₃O₄ 超顺磁胶体纳米晶簇, Fe₃O₄ 纳米晶簇以及它们的衍生物可以在各种溶剂中组装成光子晶体结构, 在磁场作用下显示出不同的颜色. 尽管磁场调控实现了快速显色, 但由于相邻的磁铁产生的磁场会相互干扰, 所以无法对形成单元独立调控, 从而无法实现局部微尺度的调控, 限制了其实际应用, 而电场的局部调控易于整合

基金项目: 国家自然科学基金 (Nos. 11404347, 11574331) 资助

第一作者: 王重阳 (1987-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为智能流体. Email: wangchongyang@nimte.ac.cn

导师 (通讯作者): 孙爱华 (1979-), 男, 副研究员, 博士, 主要研究方向为智能流体及被动显示. Email: sunaihua@nimte.ac.cn

收稿日期: 2015-12-22; 录用日期: 2016-03-01

<http://www.photon.ac.cn>

到装置中,故电场响应性光子晶体是一个研究热点^[9-10]. SHIN 等^[11]将 178 nm 磺化的聚苯乙烯 (Polystyrene, PS) 球分散在水中,研究其在频率 0.1 Hz 的交变电场作用下得到的光谱图,电极带负电时,光谱发生蓝移,电极带正电时,光谱发生红移,但是这个系统的溶剂是水,水易挥发且 PS 球衬度较低,限制了其实际应用. LEE 等^[12]制备了单分散的 Fe_3O_4 @ SiO_2 纳米颗粒,溶剂为碳酸丙烯酯,其高的电化学稳定性和低的蒸汽压可作为很好的溶剂,将 Fe_3O_4 @ SiO_2 溶解在碳酸丙烯酯中,采用电场调控,可以获得颜色的变化,但 Fe_3O_4 合成过程较为复杂,一般要用溶剂热法,且获得的 Fe_3O_4 产量较小. 王辉等^[13]利用二茂铁为原料在反应釜中一步合成了单分散的 Fe_3O_4 @C 纳米颗粒,并研究了 Fe_3O_4 @C 纳米颗粒悬浮液在磁场调控下的颜色变化.

SiO_2 @ Fe_3O_4 在溶剂中的分散性较差,而 Fe_3O_4 @C 的球形度较低,本文结合了 SiO_2 形貌容易控制, Fe_3O_4 高折射指数, C 能很好的分散在极性和非极性溶剂中的优点,采用溶剂热法,在 SiO_2 外面用一步法包覆上 Fe_3O_4 层和 C 层,制备了粒径可控的 SiO_2 @ Fe_3O_4 @C 核壳结构纳米颗粒,研究了其悬浮液在不同的电压下的颜色变化. 同时,分析了不同浓度和不同粒径 SiO_2 @ Fe_3O_4 @C 悬浮液的反射光谱,得到了悬浮液的最佳浓度和最佳粒径.

1 实验

1.1 试剂和仪器

正硅酸四乙酯 (TEOS), 无水乙醇 (EtOH), 过氧化氢 (30%, H_2O_2), 丙酮 (99%, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) 和正己烷 (C_6H_{14}) 由国药集团化学试剂有限公司生产; 氨水 (25% ~ 28%, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、二茂铁 ($\geq 99.5\%$, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) 和碳酸丙烯酯 (99%, Propylene Carbonate (PC)) 从阿拉丁集团有限公司购得. 以上试剂使用前未进一步提纯. 超纯去离子水 ($\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) 由 Milli-Q academic 超纯水系统制得.

通过场发射扫描电镜 (FESEM, S-4800, 日本日立公司) 及透射电子显微镜 (TEM, FEI Tecnai G2 F20, 美国 FEI 公司) 观察 SiO_2 @ Fe_3O_4 纳米粒子的形貌; 用光纤光谱仪 (HR 2000CG-UV-NIR, Ocean Optics) 测试流体在电场作用下的光谱; 通过 Zetasizer Nano ZS 来测定纳米颗粒的 Zeta 电位; 由德国 Bruker D8 Advance/Discover X 射线粉末衍射仪获得样品的 X 射线衍射 (X Ray Diffraction, XRD) 图谱.

1.2 实验方法

1.2.1 SiO_2 的制备

采用经典 stober 法合成 SiO_2 纳米颗粒, 调控氨水、水和乙醇的体积分数可以得到粒径为 60 nm ($\text{V}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : \text{V}(\text{H}_2\text{O}) : \text{V}(\text{EtOH}) = 4 : 10 : 147$),

100 nm ($\text{V}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : \text{V}(\text{H}_2\text{O}) : \text{V}(\text{EtOH}) = 7 : 10 : 147$), 200 nm ($\text{V}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : \text{V}(\text{H}_2\text{O}) : \text{V}(\text{EtOH}) = 7.7 : 10 : 147$) 的 SiO_2 纳米颗粒.

1.2.2 核壳结构 SiO_2 @ Fe_3O_4 @C 的制备

取 0.10 g 二茂铁和 0.5 mL SiO_2 水溶液分散于 30 mL 水溶液中, 超声 30 min, 再加入 1.0 mL H_2O_2 水溶液, 搅拌 3 h, 将混合溶液转移到聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜, 加热到 100 °C, 保持 24 h, 再加热到 180 °C, 保持 24 h. 冷却至室温, 用水和乙醇分别洗 3 次, 以 8 000 rpm 的转速进行离心, 回收率为 91%, 最终得到 SiO_2 @ Fe_3O_4 @C 纳米颗粒.

1.2.3 显示单元的制备

两块透明的 ITO 玻璃由 200 μm 厚的聚酰亚胺膜隔开, 用紫外光刻胶将玻璃与膜粘连在一起. 将 SiO_2 @ Fe_3O_4 @C 颗粒悬浮液注入到显示单元中, 然后在 ITO 玻璃的两端施加电场.

2 结果与讨论

2.1 形貌与能谱分析

图 1 是制备的 SiO_2 和 SiO_2 @ Fe_3O_4 @C 纳米颗粒的扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 图, 从图中可以看出, 合成的 SiO_2 颗粒为球形, 表面光滑且粒径均一, 随着氨水浓度的增加, 粒子粒径由 60 nm 增加到 200 nm, 可以通过调控氨水的用量来调控 SiO_2 @ Fe_3O_4 @C 纳米颗粒的粒径, 如图 (d), (e), (f) 所示, 制备的 SiO_2 @ Fe_3O_4 @C 纳米颗粒分散性良好, 粒径均匀.

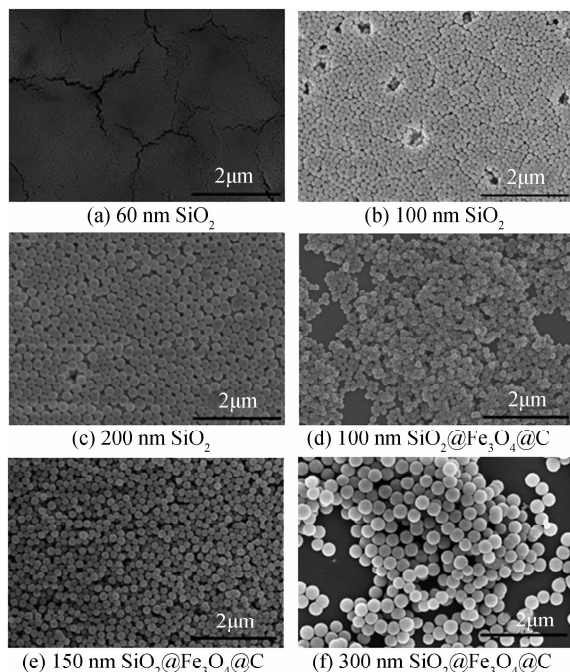


图 1 SiO_2 和与之相应的 SiO_2 @ Fe_3O_4 @C 的扫描电镜图
Fig. 1 SEM images of the SiO_2 nanoparticles and corresponding SiO_2 @ Fe_3O_4 @C nanoparticles

图 2 是 150 nm SiO₂@Fe₃O₄@C 粒子的 TEM 图、能谱图以及 XRD 图谱,从图可以看出,粒子是核壳结构的球形粒子,并且形貌均一,SiO₂ 核的大小为 90 nm 左右,Fe₃O₄ 壳层的厚度为 10 nm,最外层 C 层厚度约为 20 nm.图 2(b)中小图为颗粒某一区域的晶格结构,从图中可以看出,粒子内部有规则的结晶态出现.图 2

(c)是粒子的能谱图,颗粒的主要元素为 Si,O,Fe,C,Cu,其中 Cu 来自制样的铜网.图 2(d)是粒子的 XRD 图谱与标准的 PDF 卡片对比后的结果,证明样品中确实存在结晶态的 Fe₃O₄.综合以上分析,合成的纳米颗粒是 SiO₂@Fe₃O₄@C.

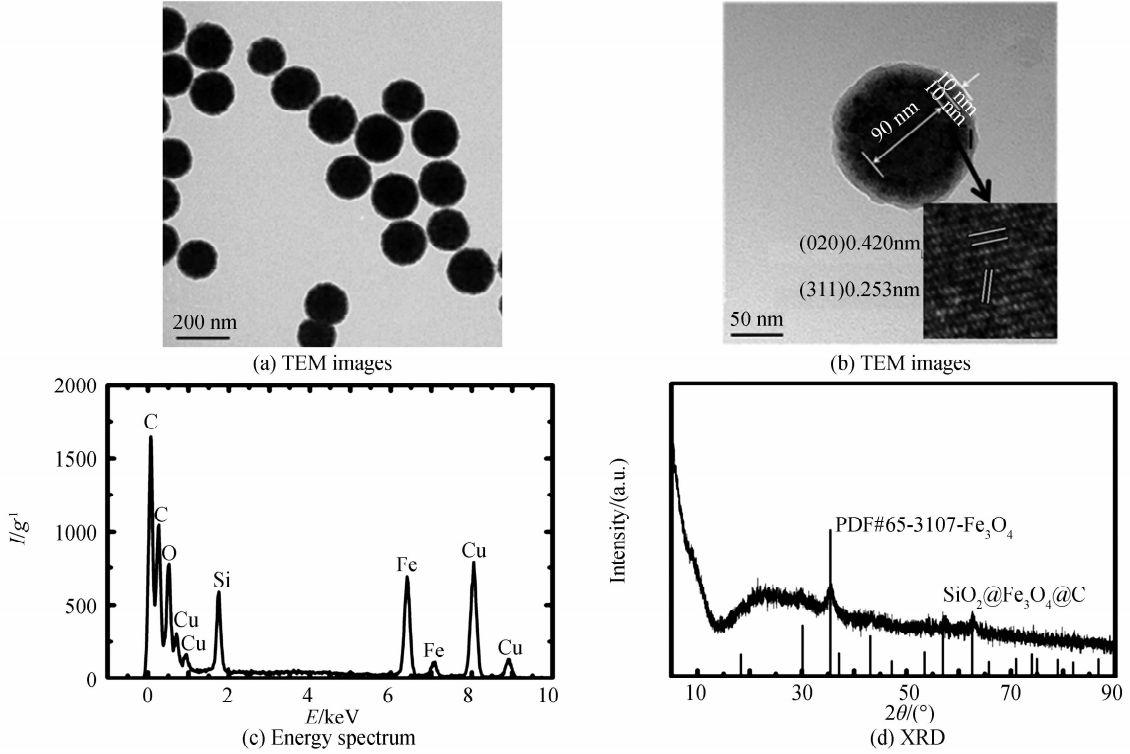


图 2 SiO₂@Fe₃O₄@C 的 TEM 图、能谱图及 XRD

Fig.2 TEM images, the energy spectrum and XRD of SiO₂@Fe₃O₄@C nanoparticles

2.2 反射光谱分析

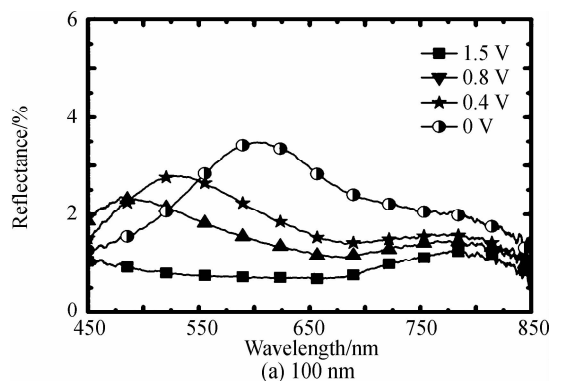
图 3 是不同粒径 SiO₂@Fe₃O₄@C 纳米颗粒悬浮液的反射光谱,当电压为 0 V 时,粒子间距较大,衍射波长较长,粒子在电场力、静电排斥力以及粒子间磁偶极子作用下达到平衡,随着电压的增加,电场力增大,使粒子相互靠近,粒子间距减小,根据布拉格公式^[14]

$$\lambda = 2dn_{\text{eff}} = \left(\frac{\pi}{3\sqrt{2}\Phi} \right)^{1/3} \frac{8}{3} D(n_p^2\varphi + n_m^2[1-\varphi])^{1/2}$$

式中, λ 是出射光的波长, d 是晶格间距, n_{eff} 是有效折射指数, D 为颗粒的直径, n_p 和 n_m 分别是颗粒和介质的折射指数, φ 是颗粒的体积分数.粒子间距减小会改变晶格间距,出射波长也会随之减小,反射光谱出现蓝移.

通过测试得知 SiO₂@Fe₃O₄@C 纳米颗粒表面带负电荷,电位为 -29.5 mV.在施加电压时,粒子会向正极板移动,当电压超过某一值时,粒子相互靠近以至于发生团聚,排列层数减少,从而出现反射峰峰值减小的现象.从布拉格公式可以看出,颗粒直径会影响出射

波波长,从图 3 中可以看出,150 nm 的 SiO₂@Fe₃O₄@C 悬浮液光谱调节范围最宽,从 530 nm 到 750 nm,100 nm 和 300 nm 的 SiO₂@Fe₃O₄@C 悬浮液可调节范围只有 100 nm,这可能是由于其可调控的颗粒间距范围较窄,300 nm 的 SiO₂@Fe₃O₄@C 纳米颗粒最小的颗粒间距为 300 nm^[15].此外,粒径太小(≤ 100 nm)在电场下很难形成稳定的有序结构,中等大小粒径(150 nm 左右)容易形成稳定的有序结构并且在电场下实现可见光的全显色^[16].



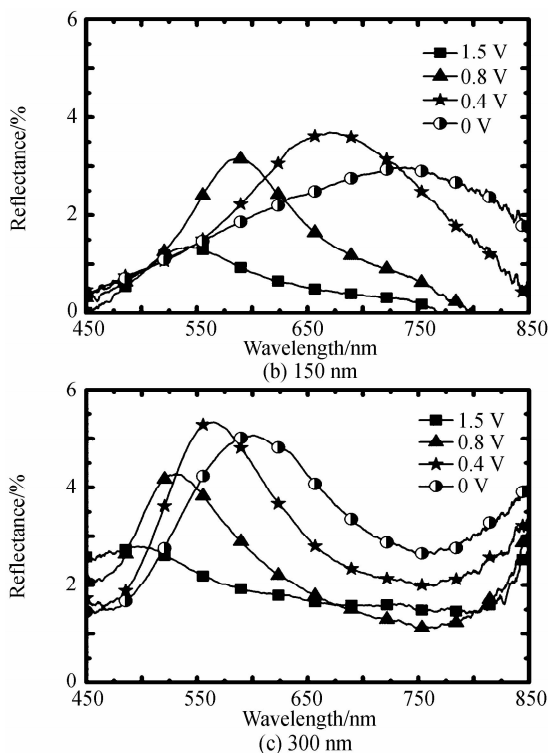


图 3 不同粒径的悬浮液在碳酸丙烯酯中的反射光谱
Fig. 3 Reflection spectra of different suspensions in PC

图 4 是 150 nm 的 $\text{SiO}_2@Fe_3O_4@C$ 颗粒以不同质量分数分散在 PC 中构成的悬浮液的反射光谱。随着 $\text{SiO}_2@Fe_3O_4@C$ 悬浮液浓度从 20% 稀释到 5%，反射强度并没有明显的变化，这说明高的悬浮液浓度不能显著的改变悬浮液的自组装行为^[17]，但是，当浓度从 20% 稀释到 5% 时，光谱明显红移，这是因为悬浮液

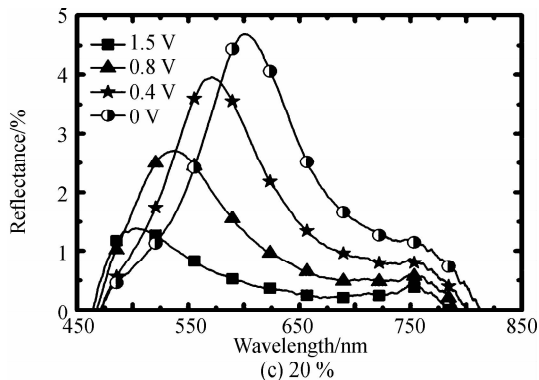
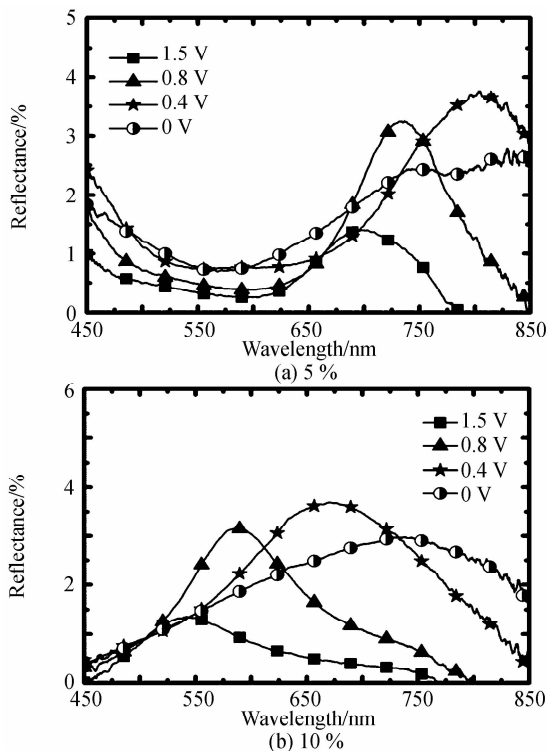
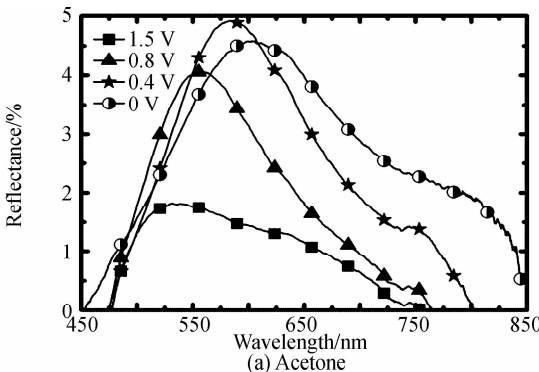


图 4 不同质量分数的悬浮液在 PC 中的反射光谱
Fig. 4 Reflection spectra of suspensions in PC with different mass fraction

在稀释后，可能降低了电解质的浓度，从而纳米颗粒的静电排斥作用反而得到增强，颗粒间的间距逐渐变大，进而反射光谱调节范围会红移。通过实验发现，当浓度为 10% 时， $\text{SiO}_2@Fe_3O_4@C$ 悬浮液光谱的衍射强度和调谐范围达到最大。

$\text{SiO}_2@Fe_3O_4@C$ 可以分散在各种极性和非极性溶剂中，且有很强的稳定性。这可能有两个方面的原因：一是粒子的表面存在着大量的亲水性羧基^[13]，使之在极性溶剂（无水乙醇、蒸馏水以及 DMSO 等）中存在良好的分散性，二是粒子表面存在大量的负电荷使粒子之间存在着较强的排斥作用，使之在非极性和弱极性溶剂（环己烷和丙酮）中也有较好的分散性。

图 5 是粒径为 150 nm $\text{SiO}_2@Fe_3O_4@C$ 以质量分数为 10% 分散在不同溶剂中构成的悬浮液在电场下的反射光谱，由反射光谱分析可知，随着外加电压的增加，光谱都有一定程度的移动，根据文献^[13, 17]报道，溶剂的很多特性都可以影响颗粒的自组装行为和反射性质，如溶剂的粘度可以影响颗粒的流动性和响应性，溶剂的折射指数可以影响反射波波长的位置和强度，溶剂的氢键能力可以决定颗粒间的相互作用，进一步影响反射光谱。根据布拉格公式，即溶剂折射率越大，衍射波波长也越长，因为 $(\text{DMSO}) > (\text{PC}) > (\text{丙酮})$ ，所以电场响应光子晶体在三种溶液中的衍射波波长顺序为： $(\text{DMSO}) > (\text{PC}) > (\text{丙酮})$ 。同时，固相和液相两相



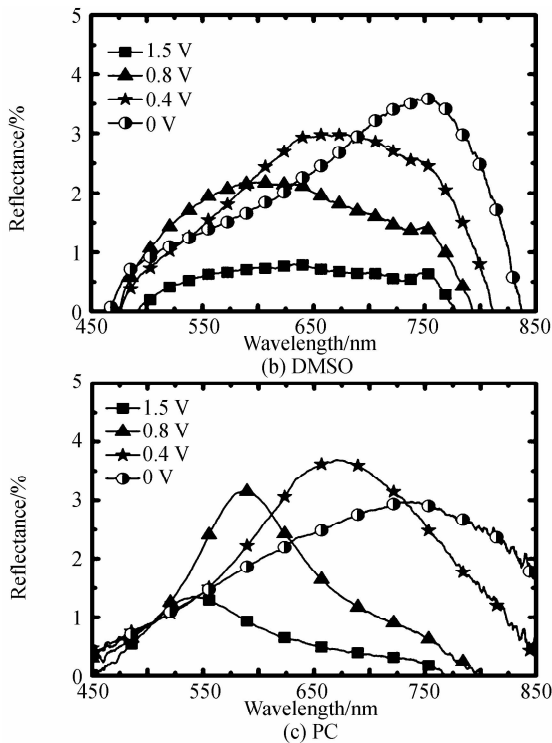


图5 悬浮液在不同溶剂中的反射光谱

Fig. 5 Reflection spectra of suspensions with different solvents 的介电常数差也会影响磁响应光子晶体的反射率,三种溶液的介电常数差顺序为:丙酮>DMSO>PC,三种溶液的反射率顺序为:丙酮>DMSO>PC.

2.3 电场响应时间分析

SiO₂@Fe₃O₄@C悬浮液对外加电场的响应较快,实验记录了反射光谱的周期性变化如图6(a),当电压

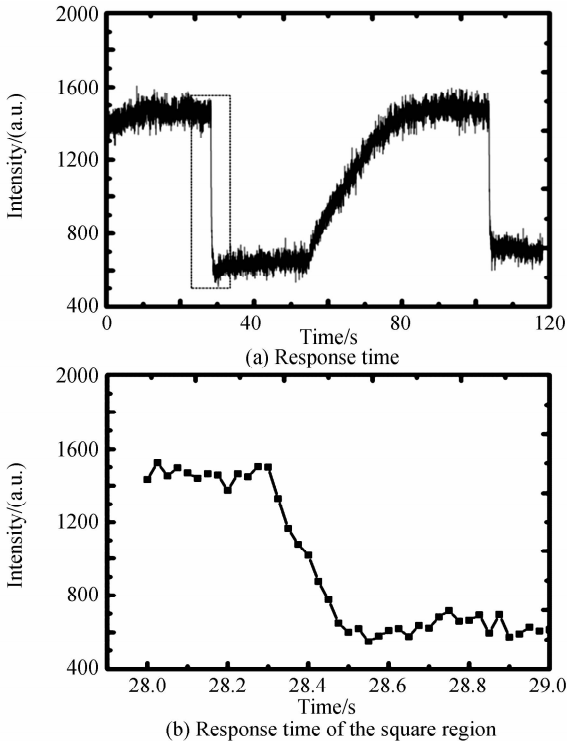


图6 显示单元的响应时间

Fig. 6 Response time measurements of a photonic display pixel

从0 V切换到1.5 V时,从图6(b)可以看出,颗粒悬浮液的响应时间是200 ms(相邻两点之间的时间间隔为25 ms),由于SiO₂@Fe₃O₄@C颗粒表面带有负电位,颗粒将会聚集在正极板上,当撤去1.5 V电压时,经历25 s后反射强度回到初始位置.

2.4 回复性测试

进一步研究了150 nm SiO₂@Fe₃O₄@C悬浮液在施加电压后的回复性,如图7,悬浮液在施加1.5 V电压后撤去电场,30 s后反射峰接近最初的位置,90 s后已经回到了最初的位置,150 s时反射峰已基本稳定,这表明悬浮液在电场下行成的结构具有一定的回复性.

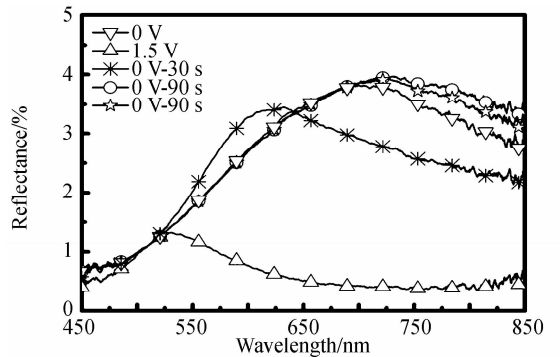


图7 SiO₂@Fe₃O₄@C悬浮液光谱的回复性
Fig. 7 Recovery of reflection spectra of SiO₂@Fe₃O₄@C suspension

3 结论

分别合成了100 nm,150 nm和300 nm的SiO₂@Fe₃O₄@C颗粒.由实验分析可知,150 nm的SiO₂@Fe₃O₄@C颗粒以质量分数为10%分散在碳酸丙烯酯中可以得到可调谐范围最大的反射光谱.不同粒径,不同浓度,不同溶剂下, SiO₂@Fe₃O₄@C悬浮液的反射光谱不同,通过改变颗粒的粒径、悬浮液的浓度和溶剂,可以得到较好的反射光谱. SiO₂@Fe₃O₄@C纳米颗粒可以分散在不同极性和非极性溶剂中,形成较稳定的悬浮液,并且溶剂折射率越大,反射波波长越长,固相和液相介电常数差越大,反射强度越高. SiO₂@Fe₃O₄@C悬浮液对电场的响应是可逆可控的,其响应时间为200 ms,为后期制备可逆、可控、快速响应的光子晶体器件打下良好的基础.

参考文献

[1] HAN M G, SHIN C G, JEON S G, et al. Full color tunable photonic crystal from crystalline colloidal arrays with an engineered photonic stop-band [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(48):6438-6444.
[2] LUO Yu-xia, ZHANG Jian-fei, SUN Ai-hua, et al. Electric field induced structural color changes of SiO₂@TiO₂ core-shell colloidal suspensions[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(11):1990-1994.
[3] GAO Yong-feng, ZHOU Ming, Zhou Jun, et al. Design of

- power splitter by directional coupling between photonic crystal waveguides[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, **38**(5): 0505003.
- 高永锋, 周明, 周骏, 等. 光子晶体波导定向耦合功分器的设计[J]. *中国激光*, 2011, **38**(5): 0505003.
- [4] UENO K, SAKAMOTO J, TAKEOKA Y, *et al.* Electrochromism based on structural colour changes in a polyelectrolyte gel [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, **19**(27): 4778-4783.
- [5] FEI Hong-ming, WU Jian-jia, YANG Yi-biao, *et al.* The application research of one-dimensional magneto-photonic crystals for magneto-optical isolators [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(10): 1023003.
- 费宏明, 武建加, 杨毅彪, 等. 一维磁光子晶体实现光隔离的应用研究[J]. *光子学报*, 2014, **43**(10): 1023003.
- [6] PELTON R. Temperature-sensitive aqueous microgels [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2000, **85**(1): 1-33.
- [7] KIM H, GE Jian-ping, KIM J, *et al.* Structural colour printing using a magnetically tunable and lithographically fixable photonic crystal [J]. *Nature Photonics*, 2009, **3**(9): 534-540.
- [8] GE Jian-ping, HU Yong-xing, BIASINI M, *et al.* Superparamagnetic magnetite colloidal nanocrystal clusters [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, **46**(23): 4342-4345.
- [9] GONG Tie-ying, WU D. Electric field-reversible three-dimensional colloidal crystals [J]. *Langmuir*, 2003, **19**(15): 5967-5970.
- [10] MORTIMER R J, DYER A L, REYNOLDS J R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications [J]. *Displays*, 2006, **27**(1): 2-18.
- [11] SHIM T S, KIM S H, SIM J Y, *et al.* Dynamic modulation of photonic bandgaps in crystalline colloidal arrays under electric field [J]. *Advanced Materials*, 2010, **22**(40): 4494-4498.
- [12] LEE I, KIM D, KAL J, *et al.* Quasi-amorphous colloidal structures for electrically tunable full-color photonic pixels with angle-independency [J]. *Advanced Materials*, 2010, **22**(44): 4973-4977.
- [13] WANG Hui, CHEN Qian-wang, YU Yi-fei, *et al.* Size- and solvent-dependent magnetically responsive optical diffraction of carbon-encapsulated superparamagnetic colloidal photonic crystals [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(23): 11427-11434.
- [14] ZHANG Jian-fei, CHU Cheng-yi, SUN Ai-hua, *et al.* Double-sided structural color of Fe_3O_4 @ SiO_2 nanoparticles under the electric field [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **654**: 251-256.
- [15] GE Jian-ping, HU Yong-xing, ZHANG T, *et al.* Self-assembly and field-responsive optical diffractions of superparamagnetic colloids [J]. *Langmuir*, 2008, **24**(7): 3671-3680.
- [16] GE Jian-ping, YIN Ya-dong. Responsive photonic crystals [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, **50**(7): 2-33.
- [17] RAGHAVAN S R, WALLS H J, KHAN S A. Rheology of silica dispersions in organic liquids: new evidence for solvation forces dictated by hydrogen bonding [J]. *Langmuir*, 2000, **16**(21): 7920.