

电磁响应性复合颗粒研究进展^{*}

赵晓鹏 郭红霞

西北工业大学电流变技术研究所, 西安 710072

摘要 同时具有电场磁场响应行为的复合颗粒是由外场调控构造人工周期结构的基本组分. 文中介绍了由 3 种方法制备的介电、磁性复合颗粒, 讨论了各种复合颗粒的基本形态、性能, 并对它们的电磁响应性进行了比较, 旨在提供剪裁多功能复合颗粒的有效方法, 为利用电磁流变技术制备三维有序结构提供基础.

关键词 电磁流变技术 复合颗粒 包覆 电磁响应性

周期性的人工三维点阵材料在制造光子带隙材料、滤波器等光学、声学领域有重要应用前景^[1,2]. 已经发展了许多制备这种方法的方法, 如精密加工法^[3,4], 单分散颗粒自组合法^[5]等. 但是, 目前还没有较成熟的方法能够廉价、快速、可调地制备出大面积、光学波段的三维周期结构. 一些研究者认为颗粒在外场作用下的运动排列可望成为制备三维有序材料的有效手段^[5,6].

电(磁)流变液是指高介电常数(或饱和磁感应强度很高而磁矫顽力很小)的颗粒分散在低介电常数(或不导磁)的基液中组成的悬浮液^[7]. 研究表明, 电流变液在电场中存在稳定的三维结构, 如体心四方(BCT)、面心立方(FCC)结构^[8~13], 在磁流变液中也发现了 BCT 结构^[14]. 实验中观察到在电场和磁场作用下, 悬浮颗粒的 BCT 或 FCC 结构转变^[15]. Zhao 等^[16]观察到电磁流变液中的悬浮颗粒在电磁场作用下可形成网状花样结构, 并指出该方法可能成为制备光子晶体的一种新途径.

制备对电、磁场同时响应的复合微球是利用电磁流变技术形成三维有序结构的基础. 我们研究小组已在制备电流变液悬浮颗粒方面取得了一定的进展^[17~19]. 本文介绍了我们采用 3 种方法所得到的电磁响应性复合颗粒^[20~26], 并对其制备方法、颗

粒大小、形态以及沉降性和电磁响应性等进行讨论, 试图为设计和剪裁电磁功能复合颗粒及利用电磁流变技术制备三维有序结构提供基础.

1 介电磁性复合颗粒及特征

1.1 四氧化三铁/聚苯乙烯/二氧化钛($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSt}/\text{TiO}_2$)微粒^[20,21]

以表面修饰的磁性四氧化三铁(Fe_3O_4)颗粒为核, 采用分散聚合法在 Fe_3O_4 氧化物颗粒外包覆聚苯乙烯(PSt), 形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSt}$ 磁性聚合物微球, 其形态如图 1(a)所示. 平均粒径 $1.923\ \mu\text{m}$, 分散系数 0.650. 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSt}$ 磁性聚合物微球外包覆二氧化钛, 获得核-壳结构的四氧化三铁/聚苯乙烯/二氧化

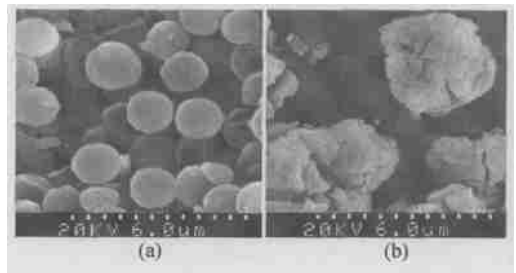


图 1 微球的扫描电子显微镜照片

(a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSt}$ 颗粒; (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSt}/\text{TiO}_2$ 复合微粒

2003-06-30 收稿, 2003-11-30 收修改稿

^{*} 国家杰出青年科学基金(批准号: 50025207)和国家自然科学基金重大研究计划(批准号: 90101005)资助

219942518@mails.nwpu.edu.cn

2004-06-18 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

钛($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSt}/\text{TiO}_2$)微粒(图 1(b)), 其粒径分布如图 2(a) 所示. 电子显微镜分析表明, 制得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSt}/\text{TiO}_2$ 微粒表面变得粗糙, 颗粒粒径也明显增大, 并且粒子间的团聚较少, 颗粒平均粒径 $3.60\mu\text{m}$, 分散系数 0.707.

颗粒的红外光谱分析表明, 包覆无定形 TiO_2 层后, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSt}$ 磁性聚合物微球仅有部分强峰还

出现, 大多数被 TiO_2 的吸收峰掩盖. 介电性能测试表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSt}/\text{TiO}_2$ 的介电常数和电导率比未包覆二氧化钛前大大提高, 几乎接近于同等条件下制得的纯二氧化钛颗粒; 在磁场作用下, 900 s 后, 复合颗粒悬浮液的透光率可达 90%, 表明该 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSt}/\text{TiO}_2$ 复合颗粒具有良好的电磁响应性.

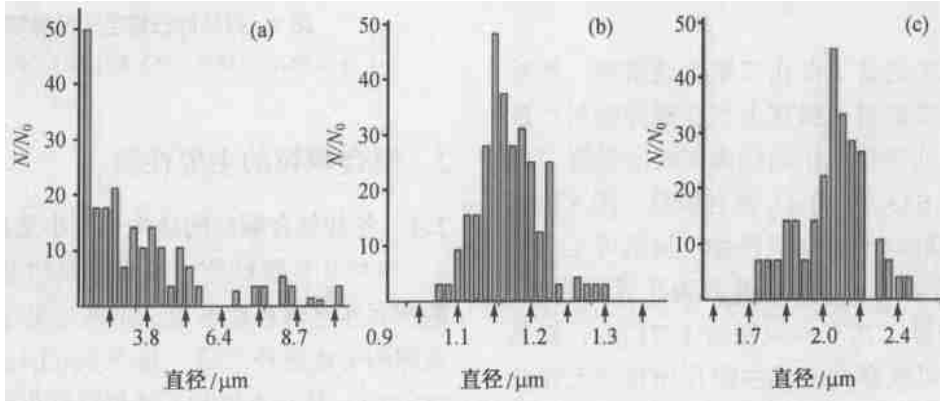


图 2 各种复合颗粒的粒径分布图

(a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSt}/\text{TiO}_2$; (b) $\text{Ni}/\text{PSt}/\text{TiO}_2$; (c) 多孔 $\text{SiO}_2/\text{Ni}/\text{TiO}_2$

1.2 镍/聚苯乙烯/二氧化钛($\text{Ni}/\text{PSt}/\text{TiO}_2$)复合颗粒^[22~24]

以表面修饰的金属镍(Ni)粉为核心, 用聚苯乙烯包覆金属镍粉, 制成镍/聚苯乙烯(Ni/PSt)磁性聚合物微球如图 3(a). 可以看出, Ni/PSt 微球的表面光滑, 单分散性良好, 平均粒径 $1.04\mu\text{m}$, 分散度 0.041.

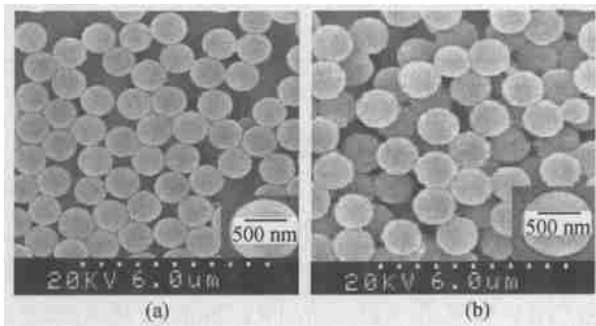


图 3 微球的扫描电子显微镜照片

(a) Ni/PSt ; (b) $\text{Ni}/\text{PSt}/\text{TiO}_2$

在该 Ni/PSt 磁性微球外包覆薄层二氧化钛后, 制得粒径均匀、形态良好的镍/聚苯乙烯/二氧化钛($\text{Ni}/\text{PSt}/\text{TiO}_2$)微粒, 如图 3(b) 所示. 与 Ni/PSt

聚合物微球相比, 包覆 TiO_2 后颗粒的表面变得不很光滑, 其平均粒径 $1.33\mu\text{m}$, 分散度 0.076, 粒径分布如图 2(b) 所示.

红外光谱分析显示, Ni/PSt 微粒除聚苯乙烯的各吸收峰外, 还有 1105 cm^{-1} 聚乙二醇稳定剂的 C-O-C 特征吸收. 但由于受镍组分的影响, 镍/聚苯乙烯粒子的红外透过率很低, 最大未超过 40%. 粒子外层包覆二氧化钛层后, 聚苯乙烯的红外特征吸收基本未显示, 主要呈水解后的无定形二氧化钛的各吸收峰. 粒子包覆前后的 X 衍射谱图如图 4 所示.

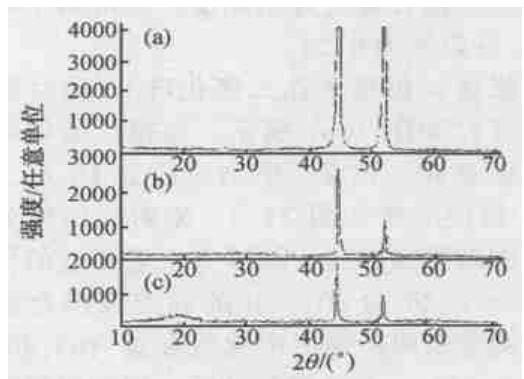


图 4 微粒的 XRD 谱图

(a) 镍粉; (b) Ni/PSt 微球; (c) $\text{Ni}/\text{PSt}/\text{TiO}_2$ 颗粒

可以看出, 包覆前后衍射峰形状变化不大, 但强度明显改变. 曲线(c)为 Ni/PS_t/TiO₂ 复合颗粒的谱图, Ni 的衍射峰强度继续降低, 同时在 2θ 为 $15 \sim 25^\circ$ 出现了无定形二氧化钛衍射峰. 将 Ni/PS_t/TiO₂ 颗粒分散于硅油中, 在 0.5 kV/mm 的电场作用下, 粒子会在几十毫秒内排列成链状结构.

1.3 多孔二氧化硅/镍/二氧化钛 (SiO₂/Ni/TiO₂) 复合微球^[25, 26]

首先以模板法制备了多孔二氧化硅微球, 然后采用化学镀方法在制得的微球上沉积磁性镍层; 最后, 在制得的多孔 SiO₂/Ni 磁性微球表面包覆二氧化钛, 形成多孔 SiO₂/Ni/TiO₂ 复合颗粒. 图 5 给出煅烧后微球的透射电子显微镜照片. 从图可见, 所制得的多孔二氧化硅呈球形, 并且由于孔的存在, 颗粒的透光性较好, 其平均粒径为 $1.71 \mu\text{m}$; 对其进行放大(图 6)可观察到微球中的孔分布呈无序状态, 孔大小在 $3 \sim 5 \text{ nm}$ 之间.

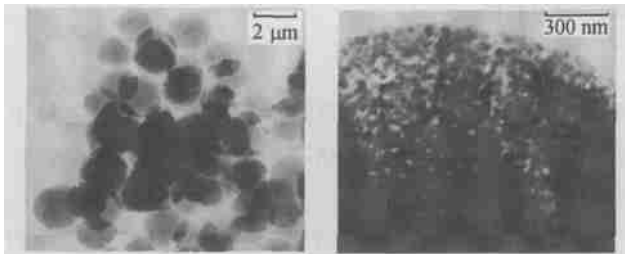


图 5 多孔二氧化硅微球的透射电子显微镜照片

图 6 多孔二氧化硅微球的放大图

镍在多孔二氧化硅微球上的沉积采用化学镀的方法, 所形成的多孔二氧化硅/镍微球的形貌如图 7(a). 可以看出, 粒子明显变大, 但由于镍的不均匀生长, 使颗粒表面变得不光滑. 测得其平均粒径 $1.71 \mu\text{m}$, 分散度为 0.24.

以二氧化钛包覆多孔二氧化硅/镍磁性微球形成的复合微粒如图 7(b) 所示, 包覆后微粒粒径增大, 表面较整齐、光滑; 平均粒径 $2.18 \mu\text{m}$, 分散度 0.33, 粒径分布如图 2(c). X 射线衍射分析表明, 化学镀沉积镍层后, 除了有二氧化硅的衍射峰外, 还有一个 2θ 为 $40 \sim 50^\circ$ 的晶态镍磷合金衍射峰. 能谱测定表明, 镍层中镍的含量为 69.40%, 磷的含量为 2.21%, 其含磷量较低, 因而呈现较高的磁性^[27].

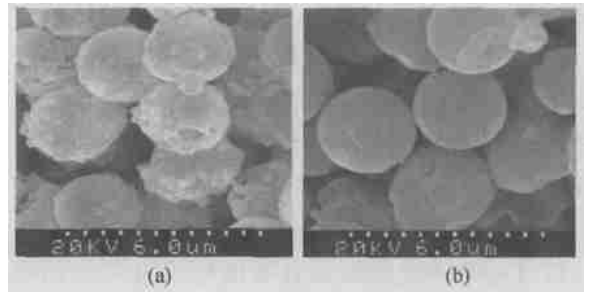


图 7 微球的扫描电子显微镜照片

(a) 多孔 SiO₂/Ni 微球; (b) 多孔 SiO₂/Ni/TiO₂ 复合微球

2 复合颗粒的主要性能

2.1 各种复合颗粒的结构、大小及形态的比较

3 种复合颗粒外层的介电层均是通过钛酸正丁酯前驱体水解包覆形成, 不同之处主要在于其磁性微球的形成途径不同. 其中 Fe₃O₄/PS_t/TiO₂ 和 Ni/PS_t/TiO₂ 是利用聚苯乙烯包覆氧化物或金属磁性颗粒形成磁性聚合物微球. 多孔 SiO₂/Ni/TiO₂ 是利用化学镀的方法在多孔二氧化硅微球上沉积镍磷合金形成磁性微球. 各种复合颗粒的粒径、形态、大小和分散性如表 1 所示.

表 1 各种复合颗粒的几何参数

	Fe ₃ O ₄ /PS _t /TiO ₂	Ni/PS _t /TiO ₂	多孔 SiO ₂ /Ni/TiO ₂
磁性微球粒径/ μm	1.923	1.04	1.71
复合颗粒的平均粒径/ μm	3.60	1.33	2.18
分散度	0.707	0.076	0.33
SEM 观察的形态	较均匀	单分散	均匀

2.2 电磁响应性复合颗粒的沉降性

通过透光率测得多孔 SiO₂/Ni/TiO₂ 颗粒、Ni/PS_t/TiO₂ 颗粒以及实心的 SiO₂/Ni/TiO₂ 颗粒的沉降性, 比较发现 SiO₂/Ni/TiO₂ 颗粒的透光率比 Ni/PS_t/TiO₂ 和多孔 SiO₂/Ni/TiO₂ 颗粒的透光率变化要快得多. 表明 Ni/PS_t/TiO₂ 和多孔 SiO₂/Ni/TiO₂ 颗粒的抗沉降性均比实心的 SiO₂/Ni/TiO₂ 颗粒的抗沉降性要好得多.

2.3 复合颗粒的电磁响应性

将所制 3 种电磁响应性颗粒分散于硅油中, 施加外电场或磁场时, 微球就会沿着外场方向进行排

列。在单独施加电场或磁场时，颗粒排列成较规整的链状结构(图 8)；在相互垂直电磁场作用下，颗粒排列成网状花样结构(图 9)；各种复合颗粒响应时所需要施加的最小电场或磁场强度的大小如表 2 所示。

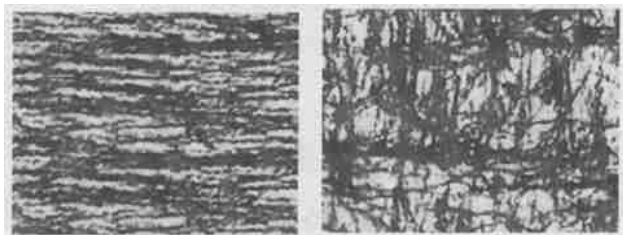


图 8 单独施加电场或磁场时，颗粒排列的结构 图 9 在相互垂直的电磁场作用下，颗粒被排列的结构

表 2 各复合微球所响应的最低电场和磁场强度

	Fe ₃ O ₄ /PS/TiO ₂	Ni/PS/TiO ₂	多孔 SiO ₂ /Ni/TiO ₂
E/(kV·mm ⁻¹)	0.6	0.5	0.5
H/Gs	1500	1200	1400

3 结论

Ni/PS/TiO₂ 复合微球的形态与单分散性较好，多孔 SiO₂/Ni/TiO₂ 复合颗粒的热稳定性及抗沉降性良好，其中 Ni/PS/TiO₂ 复合微球对电磁场的响应性较好。这说明可通过包覆方法的结合，对复合颗粒的各种性能进行剪裁，可以得到形态良好、性能稳定且电磁响应性较高的复合颗粒。

参 考 文 献

- Vos W L, et al. Strong effects of photonic band structures on the diffraction of colloidal crystals. *Phys Rev B*, 1996, 53(24): 16231
- Yablonovitch E, et al. Photonic band structure: The face-centered-cubic case employing nonspherical atoms. *Phys Rev Lett*, 1991, 67(17): 2295
- Ho K M, et al. Photonic band gaps in three dimensions: New layer-by-layer periodic structures. *Solid State Commun*, 1994, 89(5): 413
- Tarhan I I, et al. Photonic band structure of fcc colloidal crystals. *Phys Rev Lett*, 1996, 76(2): 315
- Trau M, et al. Field-induced layering of colloidal crystals. *Science*, 1996, 272: 706
- Giersig M, et al. Preparation of ordered colloid monolayers by electrophoretic deposition. *Langmuir*, 1993, 9(12): 3408

- Bloek H, et al. Electro-rheology. *J Phys D: Appl Phys*, 1988, 21(12): 1661
- Tao R, et al. Electric field induced solidification. *Appl Phys Lett*, 1989, 55(18): 1844
- Davis L C. Ground state of an electro-rheological fluid. *Phys Rev A*, 1992, 46(2): 719
- Dassanayake U, et al. Structure of electro-rheological fluids. *J Chem Phys*, 2000, 112(8): 3851
- Tao R, et al. Three-dimensional structure of induced electro-rheological solid. *Phys Rev Lett*, 1991, 67(3): 398
- Chen T J, et al. Laser diffraction determination of the crystalline structure of an electro-rheological fluid. *Phys Rev Lett*, 1992, 68(16): 2555
- Whittle M, et al. The structure of smart fluids. *Nature*, 1992, 358(6385): 373
- Zhou L, et al. Ground states of magnetorheological fluids. *Phys Rev Lett*, 1998, 81(7): 1509
- Wen W, et al. Field induced structural transition in mesocrystallites. *Phys Rev Lett*, 1999, 82(21): 4248
- Zhao X P, et al. Optical characteristics of electro-rheological and magnetorheological fluids. *Opt Eng*, 1998, 37(5): 1527
- Zhao X P, et al. Preparation and electro-rheological characteristics of rare-earth-doped TiO₂ suspensions. *Chem Mater*, 2002, 14(5): 2258
- Yin J B, et al. Electro-rheological behavior of rare earth-doped barium titanate suspensions. *Prog Nat Sci*, 2002, 12(4): 278
- Luo C R, et al. Design and preparation of a kind of metal/P(MMA-MAA) ERF. *Int J Mod Phys B*, 2001, 15(6-7): 672
- Guo H X, et al. The synthesis of composite particles responsive to electric and magnetic fields. *Optical Materials*, 2003, 22(1): 39
- 郭红霞, 等. Fe₃O₄/PS/TiO₂ 多层包覆电磁响应微球的制备. *功能材料*, 2003, 34(1): 34
- 郭红霞, 等. Ni/PS/TiO₂ 多层芯-壳结构电磁响应复合微粒的制备及性能. *无机材料学报*, 2003, 18(4): 787
- Guo H X, et al. Synthesis of Ni/polystyrene/TiO₂ multiply coated microspheres. *Langmuir*, 2003, 19(12): 4884
- 赵晓鹏, 等. 镍/聚苯乙烯/二氧化钛核-壳结构复合颗粒及其制备方法. *中国发明专利*, 申请号: 03108008. 1, 2003: 4
- Guo H X, et al. Preparation of porous SiO₂/Ni/TiO₂ multiply coated microspheres responsive to electric and magnetic fields. *Langmuir*, 2003, 19(23): 9799
- 赵晓鹏, 等. 多孔二氧化硅/镍/二氧化钛核-壳结构电磁响应性复合颗粒及其制备方法. *中国发明专利*, 申请号: 03108007. 3, 2003: 4
- 闫洪编著. *现代化学镀镍和复合镀新技术*. 北京: 国防工业出版社, 1999. 2. 3~23