

文章编号: 1000-324X(2003)04-0787-07

Ni/PSt/TiO₂ 多层芯-壳结构电磁响应

郭红霞, 刘根起, 宁光辉, 赵晓鹏

(西北工业大学电流变技术研究所, 西安 710072)

摘 要: 制得了粒径均匀、兼有电磁响应的镍/聚苯乙烯/二氧化钛 (Ni/PSt/TiO₂) 三层核-壳结构的复合微球。用红外光谱、X射线衍射及透射电镜对微球进行了表征, 研究了包覆前后微粒的沉降性、导电性、耐蚀性、热稳定性以及在电、磁场作用下的运动。结果表明, 所得的镍/聚苯乙烯/二氧化钛 (Ni/PSt/TiO₂) 复合微球对电磁场有良好的响应性, 在相互垂直的电场与磁场作用下排列形成了一种网状花样结构, 为利用电、磁场调控排列粒子成三维有序结构提供基础。

关键词: 镍/聚苯乙烯/二氧化钛; 核-壳结构; 包覆; 电、磁响应

中图分类号: TB 33 **文献标识码:** A

1 引言

通过有控制地对核芯粒子包覆无机物或有机物壳, 以形成各种芯-壳结构复合粒子的研究越来越引起人们的关注^[1,2]。这种复合颗粒因其结构独特而具有许多奇异的光、电、热等性质, 其优点是可根据不同的性质要求, 人工设计特定的芯-壳结构复合颗粒, 通过壳层与芯部的组成来实现粒子性质的可调性。芯-壳结构复合颗粒的芯、壳的组成多种多样, 可以是金属、无机物、量子点、有机物等两种材料的任意组合^[3~9]; 也可以是其中多种材料组合形成的多层芯-壳结构^[10~13]。这种多层芯-壳结构具有广泛的用途, 例如, SiO₂/TiO₂/SiO₂ 复合微球^[12] 可用以自组装形成三维有序结构; SiO₂/Ni/TiO₂^[13] 或 SiO₂/Ni/PZT^[14] 微球可在电、磁场作用下排列成三维有序结构, 其优点是可将自组装有序所需的时间由几十天缩短为几分钟, 并且形成的结构可通过施加的电、磁场大小来调节^[14], 有希望成为制备光子晶体的有效手段。这种同时具有磁性和介电性的复合粒子还可制成电磁流变液作为智能材料, 具有许多光、电等性质的可调性^[15] 从而显示出广泛的应用前景^[16]。

目前, 这种具有电、磁响应性复合粒子 SiO₂/Ni/TiO₂ 或 SiO₂/Ni/PZT 的制备^[13,14] 是先在二氧化硅微球上用化学镀镀上磁性镍层, 然后利用溶胶-凝胶法在颗粒外层包覆 PZT 或介电材料。但该法所制得的粒子平均粒径过大, 达几十微米, 且复合颗粒密度较大, 易沉降, 从而重力场会影响电磁场诱导的结构演化与控制。本文利用一种新方法制备了 1.33 μm 的电磁响应复合颗粒, 其特征是以自制的表面修饰的金属镍粉为核, 在其表面上包覆高分

收稿日期: 2002-07-15, 收到修改稿日期: 2002-09-09

基金项目: 国家自然科学基金 (90101005); 杰出青年科学基金 (50025207); 西北工业大学博士创新基金 (200129)

作者简介: 郭红霞 (1969-), 女, 博士研究生, 讲师。通讯联系人: 赵晓鹏。E-mail: ermrlab@nwpu.edu.cn

子聚合物聚苯乙烯 (PSt), 形成镍 / 聚苯乙烯 (Ni/PSt) 磁性高分子复合颗粒; 为了提高粒子的电响应, 在此复合颗粒外层又包覆了高介电的二氧化钛 (TiO_2) 壳层, 得到了三层芯-壳结构的镍 / 聚苯乙烯 / 二氧化钛 (Ni/PSt/ TiO_2) 复合颗粒. 该复合颗粒具有粒径均匀、沉降性小和良好的电、磁响应性.

2 实验部分

2.1 试剂与原料

聚乙二醇 (Wt 400), 上海三浦化工有限公司; 水合肼 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 成都金山化工试剂厂; 钛酸正丁酯, 化学纯, 上海三爱思试剂有限公司; 苯乙烯, 西安化学试剂厂, 新鲜蒸馏使用; 氯化镍 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 氢氧化钠、乙醇、正丁醇等均为分析纯, 直接使用.

2.2 颗粒的合成

2.2.1 表面修饰的磁性镍粉的制备

称取一定量的聚乙二醇溶于无水乙醇中, 搅拌溶解一定量的氯化镍, 得到绿色溶液 a. 另将一定浓度的氢氧化钠加入到水合肼中, 得到溶液 b. 将溶液 a 与 b 混合, 并控制氯化镍 (NiCl_2) 与水合肼 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 的摩尔比为 1:6. 室温超声反应约 0.5h 后, 得到黑色沉淀, 即表面被聚乙二醇修饰的磁性镍粉. 将磁铁置于反应瓶下部吸引分离镍粉, 并用去离子水洗净.

2.2.2 镍 / 聚苯乙烯 (Ni/PSt) 复合颗粒的制备

取一定量的磁性镍粉分散于乙醇-水溶液中, 加入引发剂和少量分散剂, 搅拌分散均匀后, 加入单体苯乙烯溶胀 20h, 通氮气, 升温至 65°C , 恒温反应 10h 左右, 用磁铁吸引分离, 洗涤, 得到镍 / 聚苯乙烯 (Ni/PSt) 灰色颗粒.

2.2.3 镍 / 聚苯乙烯 / 二氧化钛 (Ni/PSt/ TiO_2) 复合颗粒的制备

将一定量镍 / 聚苯乙烯复合颗粒超声分散于正丁醇-乙醇混合溶液中, 加入适量蒸馏水并调节其 pH 值为 4 左右, 控制滴加速度, 将一定浓度的钛酸正丁酯的正丁醇溶液滴入上述分散液中, 室温反应 5h 左右, 离心分离, 用无水乙醇洗涤, 干燥, 得到浅灰色镍 / 聚苯乙烯 / 二氧化钛 (Ni/PSt/ TiO_2) 复合颗粒.

2.3 表征

用 Equinox-55 型傅立叶红外光谱仪 (德国), KBr 压片方法, 测定微粒的红外光谱; 用 D/MAX- γ A 型 X 射线衍射仪 (日本) 测定粒子的 XRD 谱图, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\text{nm}$, 石墨单色器; 用 JEM-200CX 透射电镜 (日本) 测定样品的形貌; 用 WRT-2 型热天平和 CRY-1 型差热分析仪 (上海) 测定样品的热稳定性.

3 结果和讨论

3.1 颗粒的形成与表征

氯化镍在乙醇溶液中用水合肼还原时, 由于反应在强碱性条件下进行, 镍离子易水解生成氢氧化镍沉淀. 当体系中加入聚乙二醇后, 可在一定程度上稳定镍离子, 并且生成的镍粉表面键合了聚乙二醇后, 其表面呈两亲性, 有利于苯乙烯单体在其表面聚合. 聚合时,

应使引发剂和聚合单体在镍粉表面充分溶胀, 可有效防止苯乙烯单体的均匀成核. 外层无机物 TiO₂ 的包覆采用钛酸正丁酯的非均匀成核水解反应^[17] 进行. 其中溶剂、pH 值及水量的加入对反应都有较大的影响. 对所得粒子形态观察表明, 以正丁醇为溶剂时, TiO₂ 均匀成核的粒子少于无水乙醇溶剂. 正丁醇的烷基链较长, 电负性较小, 使得水解反应速度变慢, 同时, 正丁醇的烷氧基与反应物的烷氧配位基一致, 使反应物的醇解负反应减少, 易于实现非均匀成核水解, 并且颗粒表面的聚结大大降低, 但为了增加正丁醇与水的相容性, 宜适当加入少量的无水乙醇, 研究表明, 正丁醇与无水乙醇的比为 10:1 为宜; 体系的 pH 值减小, 远离水合氧化钛的等电点时, 粒子聚集较少, 实验表明, 其 pH 值控制在 4 以下为宜; 钛酸正丁酯水解时, 加入的水量是关键因素, 水量过多会导致 TiO₂ 粒子的均相成核, 所以, 水的浓度应在 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右.

制备的各微粒的红外光谱分析如图 1 所示. 从图 1 中的 (a) 曲线可以看出, 由于镍在红外区无吸收, 其表面修饰的聚乙二醇的红外特征吸收基本未显示, 仅在 1105 cm^{-1} 处有不明明显的 C-O-C 吸收. 说明在镍粉表面有聚乙二醇成分. 图 1 中的 (b) 曲线为 Ni/PSt 微粒的红外谱图. 图中显示了 3026 cm^{-1} 处的苯环 C-H 伸缩振动, 2922.56 cm^{-1} 处的 C-H 伸缩振动, $1450 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 的苯环骨架振动, 以及 755 、 698 cm^{-1} 的苯环单取代特征吸收等, 另外还有 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, 最大不超过 40%. 当粒子外层包覆二氧化钛层后, 如图 1 中的 (c) 曲线所示, 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表面 O-H 吸收、 1435 、 1427 cm^{-1} 处为 C-O 键相连的 C-H 变形振动吸收, 1143 和 1082 cm^{-1} 处为 C-O-C 振动吸收, 600 cm^{-1} 以下为 Ti-O 振动吸收峰.

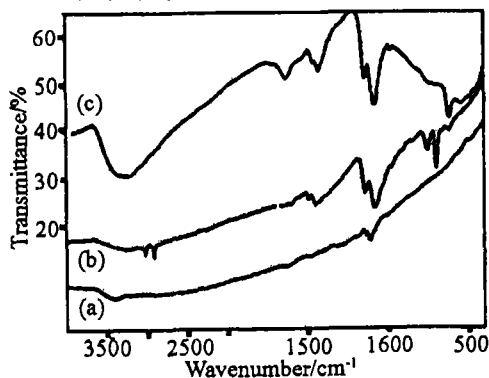


图 1 微粒的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of particles

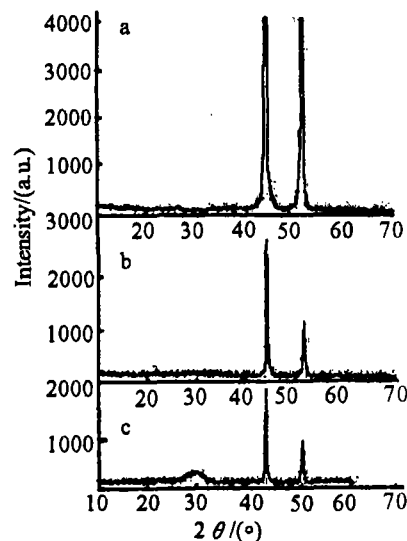
(a) Ni; (b) Ni/PSt; (c) Ni/PSt/TiO₂

图 2 微粒的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of particles

a. Ni; b. Ni/PSt; c. Ni/PSt/TiO₂

图 2 为粒子包覆前后的 X 射线谱图. 可以看出, 粒子包覆前后的 X 衍射峰的形状变化不大, 但其强度发生了明显改变. 图 2 中的 a 为制得的镍粉的 X 射线谱图, 为金属镍的特征曲线, 即在 2θ 为 44.36° 、 51.59° 分别对应于镍的 (111) 面和 (200) 面. 进行聚苯乙烯包覆后, (图 2 中的 b 所示), 镍的衍射峰强度有所降低, 这说明镍粉外确实被聚苯乙烯包覆. 图 2 中

的 c 为制得的镍 / 聚苯乙烯 / 二氧化钛 (Ni/PSt/TiO₂) 复合颗粒的 XRD 谱图. 可以看出, Ni 的衍射峰强度继续降低, 同时在 2θ 为 $15\sim 25^\circ$ 处有无定形二氧化钛衍射峰, 由此, 可初步确定包覆物的形成.

图 3 是形成微粒的电镜照片. 从图 3(a) 可以看出, 以聚乙二醇为稳定剂制得的镍粒子基本呈球形, 其平均粒径为 $0.61\mu\text{m}$, 粒径分布较窄. 当外层包覆了聚苯乙烯后, 形成的镍 / 聚苯乙烯 (Ni/PSt) 粒子的平均粒径明显变大, 其单分散性提高, 并且粒子表面光滑, 其平均粒径为 $1.04\mu\text{m}$. 这可说明用聚合物包覆金属粒子时, 可以有效改善金属粒子的形貌. 外层包覆了无机物 TiO₂ 后, 粒子的平均粒径增大为 $1.33\mu\text{m}$, 且在复合粒子表面可以看到有部分 TiO₂ 纳米粒子的堆积, 说明通过条件控制, 可使得钛酸正丁酯在镍 / 聚苯乙烯复合颗粒的表面上进行非均匀成核水解, 并形成 TiO₂ 的包覆层.

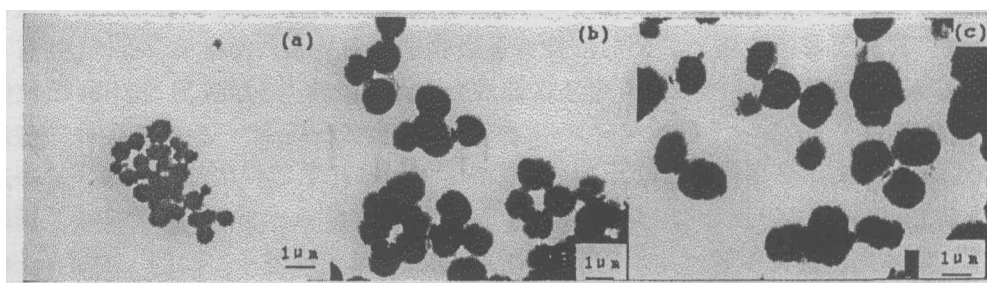


图 3 微粒的电镜照片

Fig. 3 TEM images of particles

(a) Ni; (b) Ni/PSt; (c) Ni/PSt/TiO₂

3.2 颗粒的物理化学性质

将制备的少量镍粉置于浓盐酸中, 片刻就会反应生成绿色的氯化镍溶液, 并有氢气放出. 将该镍粉分散于硅油中, 施加电场时, 就会导电. 这说明镍粉表面仅被少量聚乙二醇修饰, 这与图 1 的红外光谱测得结果一致. 而将少量 Ni/PSt 复合颗粒置于浓盐酸中, 搅拌 1h 左右也没有反应发生, 说明镍粉外被聚苯乙烯包覆完全. 由此可见, 镍粉外完全被聚苯乙烯包裹后, 其耐蚀性大大提高; 将 Ni/PSt 复合颗粒分散于硅油中, 当施加电场时, 没有导电现象, 在 $1.5\text{kV}/\text{mm}$ 的电场下, 该粒子会排成链状结构, 但粒子的电场反应迟缓, 这可能是聚苯乙烯的介电常数较低所致. 当 Ni/PSt 粒子外层包覆了 TiO₂ 后, 颗粒表面的介电性进一步提高, 将其分散于硅油中, 在 $0.6\text{kV}/\text{mm}$ 的电场作用下, 粒子会在几十毫秒内排列成链状结构.

图 4 是各微粒的 TG 分析曲线. 由曲线 a 可见, 所制得的镍粉在 $10\sim 160^\circ\text{C}$ 为表面吸附的有机物分解失重, 在 360°C 开始氧化增重. 其 DTA 曲线 (a') 有相应的有机物分解吸热峰和镍的氧化放热峰. 镍粉表面包覆了聚苯乙烯后 (曲线 b), 在 $100\sim 160^\circ\text{C}$ 为表面吸附的有机物分解失重, $200\sim 430^\circ\text{C}$ 为聚苯乙烯的热分解失重, 镍的氧化增重温度由包覆前的 360°C 升高到包覆后的 510°C . 其 DTA 曲线 (b') 亦呈现相应的分解吸热峰和氧化放热峰. 这说明镍粉表面包覆了聚苯乙烯后, 不但其物理化学稳定性提高, 而且其热氧化稳定性也有较大的提高. 外层包覆了二氧化钛形成镍 / 聚苯乙烯 / 二氧化钛复合颗粒后, 在 530°C 之前的 TG 曲线 (曲线 c) 和 DTA 曲线 (曲线 c') 均显示镍 / 聚苯乙烯颗粒的热失重和差热, 但由于

外层包覆的二氧化钛中有机物分解的影响, 聚苯乙烯的分解吸热由 430°C 降低至 400°C. 二氧化钛由无定形向锐钛矿晶形转变在 530°C 以上进行, 当温度进一步升高至 780°C 时, 为二氧化钛锐钛矿向金红石的晶型转变, 其 TG 曲线 (c) 和 DTA 曲线 (c') 显示相应的热失重和吸热放热峰.

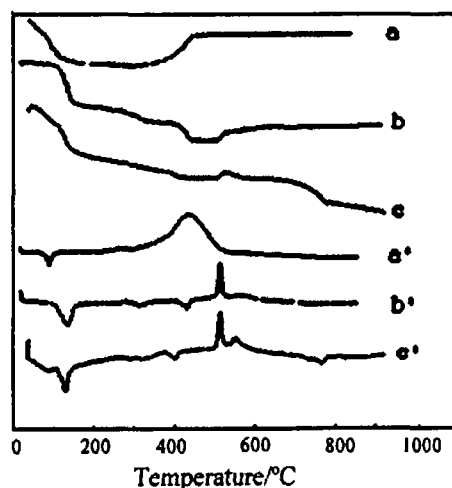


图 4 微粒的 TG-DTA 曲线

Fig. 4 The TG-DTA curves

(a, a') Ni; (b, b') Ni/PSt; (c, c') Ni/PSt/TiO₂

3.3 粒子的沉降性

取少量的 Ni/PSt/TiO₂ 复合颗粒超声分散于硅油 (粘度 500mPa·s) 中, 用 UV-9100 型紫外可见分光光度计测其在 $\lambda=580\text{nm}$, 不同时间的透光率 $T\%$, 并与 Ni/TiO₂ 颗粒在同等条件下的透光率比较, 如图 5 所示.

由图 5 可见, 两种颗粒硅油悬浮液的透光率变化明显不同, Ni/TiO₂ 的透光率变化明显快于 Ni/PSt/TiO₂ 复合颗粒. 因透射光是从样品池 1/2 处通过, 所以, 起初 Ni/PSt/TiO₂ 复合颗粒硅油悬浮液的透光率比 Ni/TiO₂ 硅油悬浮液的透光率高. 说明镍被聚苯乙烯包覆后形成的复合颗粒, 其抗沉降性升高. 这是因为金属镍粉外包覆的聚苯乙烯的密度相对较低, 且包覆后粒子的平均粒径增大, 相同体积下, 复合颗粒的相对密度减小, 因而分散在相同粘度的硅油中其机械沉降性降低.

3.4 复合微粒的电、磁场行为

将制得的 Ni/PSt/TiO₂ 复合微粒分散于硅油中, 超声分散均匀后, 置于 10mm×5mm×5mm 的样品池中, 对其施加电场或磁场, 并通过生物显微镜 (ALPHAPHOT-2 YS2-H, Nikon) 观察颗粒的运动变化. 当电场的大小为 0.6kV/mm 时, 观察到其中的粒子排成如图 6 所示的链状结构. 同样, 当施加磁场时, 粒子也形成图 6 所示结构. 当同时以垂直方向施加电场和磁场时, 复合颗粒排列成如图 7 所示的花样结构. 因此该电磁响应性复合微粒的制备将为研究粒子在电磁场同时作用下的运动行为提供了基础.

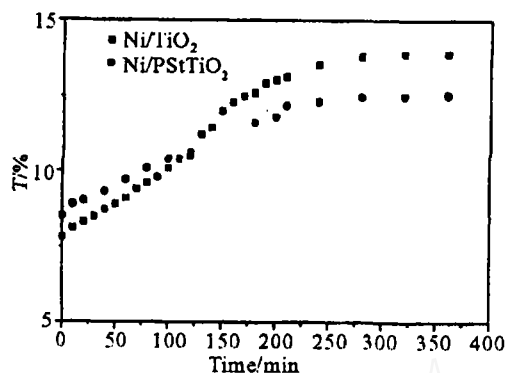


图 5 颗粒的硅油悬浮液透光率随时间的变化

Fig. 5 Transparency changes for dispersion of Ni/TiO₂ and Ni/PSt/TiO₂ particles in silicone oil with time

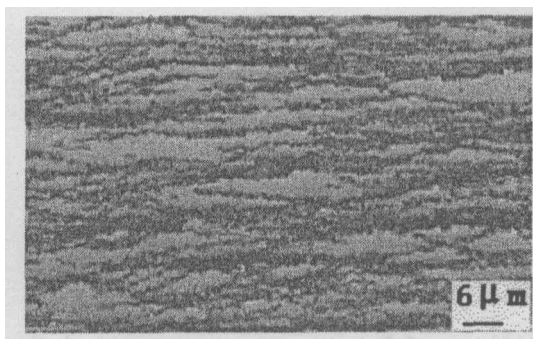


图 6 复合颗粒在电场或磁场作用下的排列
Fig. 6 Arrangement of particles under electric (or magnetic) field



图 7 复合颗粒在垂直方向的电场和磁场作用下的排列
Fig. 7 Formed network structure of particles under electric and magnetic fields superimposed in the perpendicular

4 结论

制得了平均粒径为 $1.33\mu\text{m}$ ，粒径均匀的镍 / 聚苯乙烯 / 二氧化钛 (Ni/PSt/TiO₂) 三层核 - 壳结构的复合微球。研究表明，该复合微球具有良好的物理、化学、热稳定性，并显示良好的电、磁响应性，在垂直的电磁场作用下排列成网状花样结构，为利用电、磁场作用调控排列粒子成三维有序结构提供了基础。

参考文献

- [1] Zaiter V S, Filimonov D S, Presnyakov I A, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, **212**: 49-57.
- [2] Bourgeat-Lami E, Lang J. *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, **197**: 293-308.
- [3] Henglein A. *J. Phys. Chem., B*. 2000, **104**: 2201-2203.
- [4] Okitsu R, Murakami M, Tanabe S, et al. *Chem. Lett.*, 2000. 1336-1337.
- [5] Schreder B, Schmidt T, Ptatschek V, et al. *J. Phys. Chem., B*. 2000, **104**: 1677-1685.
- [6] Liz-Marzán L M, Giersig M, Mulvaney P. *Langmuir*, 1996, **12**: 4329-4335.
- [7] Hardikar V V, Matijevic E. *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, **221**: 133-136.
- [8] Averitt R D, Sarkar D, Halas N J. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**: 4217-4220.
- [9] Szab D V, Vollath D. *Adv. Mater.*, 1999, **11**: 1313-1316.
- [10] Henglein A, Giersig M. *J. Phys. Chem., B*. 2000, **104**: 5056-5060.
- [11] Oyama H T, Sprych R, Xie Y, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, 1993, **160**: 298-303.
- [12] 李群艳, 董 鹏, 刘忍肖, 等 (LI Qun-Yan, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16** (5): 896-902.
- [13] Tam W Y, Yi G H, Wen W, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**: 2987-2991.
- [14] Wen W, Wang N, Ma H, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82**: 4248-4251.
- [15] Zhao X P, Luo C R, Zhang Z D. *Opt. Eng.*, 1998, **37**: 1589-1592.
- [16] Kordonsky w I, Gorodkin S R, Medvedeva E V, in *Electrorheological fluids*, edited by R. Tao and G D Roy (World Scientific, Singapore, 1994), 22-36.

- [17] 张巨先, 杨静漪, 郁新, 等 (ZHANG Ju-Xian, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1998, 13 (6): 882-886.

Preparation of Ni/PSt/TiO₂ Multiply Coated Spheres Responsive to Electric and Magnetic Fields

GUO Hong-Xia, LIU Gen-Qi, NING Guang-Hui, ZHAO Xiao-Peng

(Institute of Electrorheological Technology, Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The multiply coated Ni/PSt/TiO₂ spheres with uniform size, high refractive index and easily assembling property by electric and magnetic fields were prepared. The multilayer complex spheres consisted of a modified nickel colloidal sphere as the core, a polymer polystyrene coating, and an outermost coating of titania. The prepared Ni/PSt/TiO₂ multilayer composite spheres were characterized by FT-IR, XRD, TEM, etc. Also, the composite particles showed well responses to electric and magnetic fields which were reflected by the formation of network structure under electric and magnetic fields superimposed in the perpendicular.

Key words multilayer coated Ni/PSt/TiO₂ spheres; core-shell structure; coating; electric and magnetic responses