

Synthesis and Optical Properties of Magnetically Responsive Fe₃O₄/PVP/SiO₂ Colloidal Photonic Crystals

Ping Han¹, Changhao Chen¹, Xiaoli Huo², Wenying Zhang¹, Wenfeng Jiang¹, Xuegang Lu^{1*}, Gongying Liang^{1*}

¹MOE Key Laboratory for Non-Equilibrium Synthesis and Modulation of Condensed Matter, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an Shaanxi

²Ganshan Management Office, Eastern Oil Pipeline Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

Email: *xglu@mail.xjtu.edu.cn, *gyliang@mail.xjtu.edu.cn

Received: Apr. 3rd, 2016; accepted: Apr. 22nd, 2016; published: Apr. 25th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Magnetic responsive colloidal photonic crystals have great potential to be used in color display, light switch etc. due to their performance of tunable photonic band-gap, fast response and easy preparation. In this paper, a solvothermal method was used to prepare Fe₃O₄/PVP colloidal particles and the particles were then coated with SiO₂ by TEOS hydrolysis to form Fe₃O₄/PVP/SiO₂ composite particles. SEM and TEM results show that as-prepared Fe₃O₄/PVP/SiO₂ particles possess monodisperse characteristics and the mean particle size is about 100 nm. VSM results show that Fe₃O₄/PVP/SiO₂ particles have superparamagnetism and the saturation magnetization M_s is about 26 emu/g. After refluxing treatment in water, the surface of Fe₃O₄/PVP/SiO₂ particles is negatively charged and the Zeta potential is -48.3 mv. As-prepared Fe₃O₄/PVP/SiO₂ particles can be easily dispersed in acetonitrile to form stable suspensions. Under the magnetic field, the Fe₃O₄/PVP/SiO₂ suspension in acetonitrile displays bright structural color and tunable band-gap features.

Keywords

Colloidal Photonic Crystal, Magnetic Response, Structural Color, Optical Property, Superparamagnetism

*通讯作者。

磁响应 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 胶体光子晶体的制备及光学性质

韩平¹, 陈昌浩¹, 霍晓莉², 张文莹¹, 蒋文凤¹, 卢学刚^{1*}, 梁工英^{1*}

¹西安交通大学理学院, 物质非平衡合成与调控教育部重点实验室, 陕西 西安

²中石油东部管道有限公司甘陕管理处, 陕西 西安

Email: *xglu@mail.xjtu.edu.cn, *gyliang@mail.xjtu.edu.cn

收稿日期: 2016年4月3日; 录用日期: 2016年4月22日; 发布日期: 2016年4月25日

摘要

磁响应胶体光子晶体因其具有光子带隙可调、制备简便、响应速度快等特点, 在彩色显示、光开关等领域有着重要的应用前景。本文首先采用溶剂热法制备出了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}$ 胶体粒子, 并利用正硅酸乙酯(TEOS)水解对其表面进行 SiO_2 包覆, 得到表面携带负电荷的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 复合纳米胶体粒子。SEM和TEM测试结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 具有单分散特征, 平均粒径约为100 nm。VSM测试结果表明, 胶体粒子具有超顺磁性, 其饱和磁化强度约为26 emu/g。经进一步回流处理后, 胶体粒子表面表现明显的负电荷属性, Zeta电势为-48.3 mV。所合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 胶体粒子可在乙腈中均匀分散, 所形成的胶体溶液在外加磁场的作用下表现出明亮的结构色, 具有明显的磁场可调谐光子带隙特征。

关键词

胶体光子晶体, 磁响应, 结构色, 光学性质, 超顺磁性

1. 引言

近年来, 超顺磁性胶体纳米粒子以其特殊磁学性质及在生物医学、电子信息等领域的潜在应用前景, 受到人们的极大关注[1] [2]。其中, 利用单分散超顺磁性胶体粒子作为结构单元在磁场作用下构筑磁响应型胶体光子晶体, 成为当前该领域国内外研究热点之一。这种光子晶体因其具有组装速度快、光子带隙可调等特性, 在彩色显示、民用涂装、印刷防伪、军事伪装等领域有着巨大的应用前景[3]-[10]。

截止目前, 国内外研究者已就单分散超顺磁性胶体纳米粒子的制备及其组装形成光子晶体方面展开了深入研究。例如, Asher 等人采用乳液聚合法, 成功制备了粒径约为 134 nm 的单分散超顺磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PS}$ 胶体粒子, 这种胶体粒子由于表面携带电荷, 可在水溶液中自组装形成晶态胶体阵列, 并在外磁场作用下形成可调谐光子带隙特征[11]-[13]。Yin 和 Ge 等人采用高温热解法制备了单分散超顺磁 Fe_3O_4 纳米晶团簇, 由于聚丙烯酸的作用使得粒子表面存在大量羧基, 因而可在水溶液中实现稳定分散, 其在磁场作用下组装形成的光子晶体可在整个可见光波长范围内呈现光子带隙可调谐的特征[14] [15]。进一步发现用 SiO_2 对 Fe_3O_4 纳米晶团簇进行表面改性并修饰烷基, 可使光子晶体稳定地分散于烷醇类非极性有机溶剂中, 并展现出光子带隙行为[16]。Chen 等人利用以二茂铁为原料, 采用溶解热法制备了粒径约为 190 nm 的单分散 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 胶体粒子, 由于表面 C 包覆层的羧基化, 使得胶体粒子表面带负电荷, 在磁场作用下可组装形成带隙可调谐光子晶体[17]。

磁场作用下磁性胶体粒子能否在溶液中组装形成光子晶体除了取决于胶体粒子的尺寸和单分散性外,还与粒子表面性质密切相关。溶液中的磁性胶体粒子在外场作用下由于磁偶极耦合及范德华力的作用,倾向于形成团聚体。为了平衡磁耦合力和范德华力,需要在磁性粒子间引入排斥力。这种排斥力的获得可通过空间位阻效应、表面活性剂对粒子的包覆或静电排斥作用来实现。所以,探索简便高效的单分散超顺磁性胶体粒子的有效制备途径,并通过表面改性增大粒子间的排斥力以平衡粒子间的引力,是磁性胶体光子晶体研究中需要解决的重要课题。

本文以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为铁源,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为表面分散剂,采用溶剂热法制备了超顺磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}$ 胶体粒子,并用改进的 stöber 法对粒子进行 SiO_2 包覆,获得了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 核壳结构复合胶体粒子;通过进一步回流处理,借助 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 粒子表面硅烷基数量的增加提高粒子表面电荷密度。这种表面携带负电荷的胶体粒子可在磁场作用下迅速组装形成胶体光子晶体,其光子带隙可在整个可见光范围内进行调谐。

2. 实验方法

2.1. 主要试剂

六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),无水乙酸钠(NaAc , 99%),聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K30),葡萄糖(D-(+)-Glucose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$),乙二醇(EG, >99%),乙腈(acetonitrile, 99.7%)。以上均购置于 Aladdin 公司。正硅酸乙酯(TEOS, >98%,天津市科密欧化学试剂有限公司),无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 分析纯,安徽安特食品股份有限公司出品),氨水溶液(25%),去离子水。

2.2. 单分散超顺磁 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}$ 胶体粒子的制备

采用溶剂热法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}$ 单分散超顺磁胶体粒子。具体方法为:将 3 g PVP(K30)、0.306 g 葡萄糖(D-(+)-Glucose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)和 30 mL 乙二醇加入 100 mL 三颈瓶中,在 100°C 下强力搅拌 0.5 小时后冷却至室温。随后向三颈瓶中加入 0.675 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,混合搅拌 0.5 小时形成透明的黄橙色溶液。然后向溶液中加入 3.28 g NaAc 搅拌 2 小时。上述溶液随后转移至 50 mL 不锈钢反应釜中密封,放入加热炉中 200°C 保温 12 小时进行反应。随后冷至室温,得到的黑色分散液用去离子水和无水乙醇分别洗 2~3 次以去除反应物等杂质,最后将其放入真空干燥箱中 50°C 干燥待用。

2.3. 单分散超顺磁 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 复合胶体粒子的制备

称取 50 mg 上述方法得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}$ 粒子分散于 50 mL 无水乙醇并转入 100 mL 三颈烧瓶中,超声 30 分钟;然后加入 4 mL 去离子水和 2 mL 氨水溶液,搅拌 1 小时充分混匀;用微量注射器量取 0.2 mL 转至 25 mL 小烧杯中,再向烧杯里加入 10 mL 无水乙醇混合均匀,得到正硅酸乙酯(TEOS)的无水乙醇溶液。将此溶液用注射器逐滴滴加于上述搅拌中的三颈瓶中。搅拌反应 6 小时后,离心分离,用水和乙醇清洗三次,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 复合胶体粒子。

2.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 胶体粒子的回流改性

将上述制得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 胶体粒子分散于 30 mL 去离子水中,超声分散 30 min 后转至三颈瓶中继续搅拌, 100°C 下回流反应 2 小时,然后自然冷却至室温,用去离子水洗三次,最终得到表面硅烷基化的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 复合胶体粒子。

2.5. 测试与表征

采用德国 Bruker 公司的 d8-advance 3.0 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析;利用日本电子的

JSM-7000F 型扫描电子显微镜(SEM)进行微观形貌分析;用美国 Lake Shore 公司的振动样品磁强计(VSM)测试其磁性;利用英国马尔文公司的 Zeta-sizer 纳米粒度电位仪测试胶体粒子的表面电学性能;采用上海复享仪器设备有限公司的 PG2000 型高速光谱仪进行反射光谱测试。

3. 结果分析与讨论

图 1(a)和图 1(b)分别给出了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}$ 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 胶体粒子的 SEM 照片。由图中可知,所合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}$ 胶体粒子近似为球形,粒径约为 100 nm,呈现典型的单分散特征。进一步分析发现,所合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}$ 胶体粒子表面并不光滑,呈典型的分等级结构,每个胶体粒子由尺寸更小的纳米晶粒聚集而成。经 SiO_2 包覆后,胶体粒子表面变得光滑,粒子的球形度和尺寸均匀程度进一步提高, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 胶体粒子的平均粒径约为 140 nm。图 1(c)给出了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 胶体粒子 TEM 照片。从图中可发现,胶体粒子成典型的核壳结构, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}$ 粒子表面被 SiO_2 均匀包覆,包覆层厚度约为 20 nm。为了进一步验证 SiO_2 包覆后的胶体粒子的相组成,对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 粉体进行 XRD 分析,结果如图 1(d)所示。从图中可看出,样品的衍射峰与尖晶石结构 Fe_3O_4 的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)特征峰完全吻合,未检测出晶态 SiO_2 的特征峰,说明所制得的氧化铁产物为尖晶石 Fe_3O_4 ,且在与 SiO_2 复合过程中 Fe_3O_4 的物相保持不变,同时表面 SiO_2 以非晶态形式存在。根据(311)主衍射峰的半高宽,利用 Debye-Scherrer 公式计算得到 Fe_3O_4 晶粒尺寸为 6.2 nm。

图 2(a)和图 2(b)分别为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}$ 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 胶体粒子的 FT-IR 红外谱图。图 2(a)中波数为 572.8 cm^{-1} 处的峰对应 Fe_3O_4 中的 Fe-O 特征峰;波数为 1662.6 cm^{-1} 和 1292.3 cm^{-1} 处的征峰分别对应 PVP 分子的 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动和 $-\text{C}-\text{N}-$ 伸缩振动,说明 Fe_3O_4 表面确实存在 PVP;波数为 3761.1 cm^{-1} 附近为游离羟基的伸缩振动峰, 3022.4 cm^{-1} 和 1550.7 cm^{-1} 处分别对应羟基-OH 的伸缩振动峰和弯曲振动峰,相比较于传统羟基,特征峰移向低波数且峰变宽,这是由于 Fe_3O_4 和 PVP 分子之间的氢键结合会限制其他红外吸收化学键的振动,振动频率降低,谱带移向低频区,峰型变宽所致。由图 2(b)可发现, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}$ 表面包覆 SiO_2 后,Fe-O 特征峰从 572.8 cm^{-1} 处移动到了 586.3 cm^{-1} 附近,发生了“红移”。波数为 800.4 cm^{-1} 附近和 470.6 cm^{-1} 处分别为对应 Si-O 键的对称伸缩振动和弯曲振动峰,在 1084.0 cm^{-1} 处出现的明显不同于图中 Fe_3O_4 红外谱图的新的吸收峰则是 Si-O 键的反对称伸缩振动谱带。这一结果进一步说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}$ 表面的包覆层为 SiO_2 。

图 3(a)~(c)分别为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 和经回流处理过的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 胶体粒子的表面 zeta 电位分布图。由图可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}$ 的 zeta 电位为 -6.95 mV ,说明 PVP 修饰的 Fe_3O_4 胶体粒子表面几乎不带电,近似于电中性。经表面 SiO_2 包覆后,由于表面硅烷醇基的出现,使得胶体粒子表面携带一定的负电荷,其 zeta 电位下降为 -25.8 mV 。进一步将 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 粒子在沸水中回流处理后,由于沸水对 SiO_2 表面的刻蚀,使其表面的硅烷醇基数量显著增加,从而使得粒子表面电荷密度进一步增加,其 zeta 电位下降为 -48.3 mV 。胶体粒子表面的高电荷密度有利于增大粒子间的静电斥力,从而有助于胶体粒子组装形成光子晶体。

用 VSM 对样品的磁性进行测试分析,结果如图 4 所示。图 4 分别为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 胶体粒子的磁滞回线。从图中可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 胶体粒子均表现出典型的超顺磁性,矫顽力为零,且无剩磁现象。其中, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}$ 胶体粒子的饱和磁化强度为 50 emu/g , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 粒子的饱和磁化强度约为 26 emu/g 。样品超顺磁特性的产生是由于 Fe_3O_4 纳米晶粒的尺寸小于超顺磁临界尺寸,磁性纳米粒子中磁晶各向异性性能小于或与磁矩热扰动能相当,磁矩的自发磁化方向无法固定在某一个方向,易磁化方向也做不规则变化,从而导致粒子呈现超顺磁状态。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 胶体粒子的这一超顺磁特性有利于胶体粒子在磁场作用下的可逆响应。

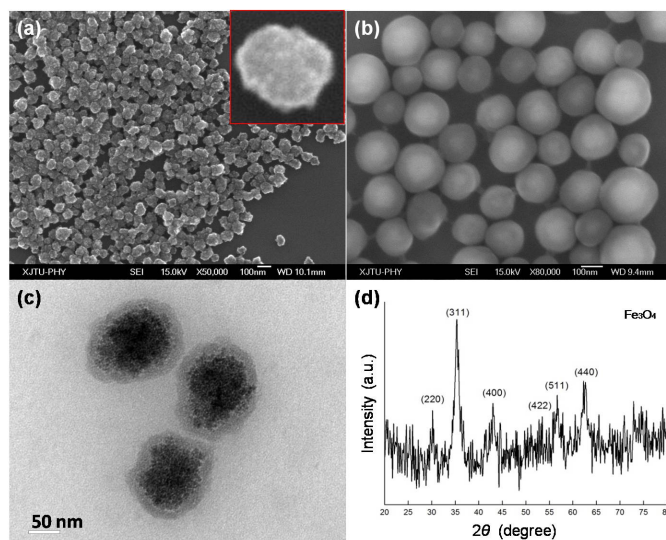


Figure 1. (a) SEM image of Fe₃O₄/PVP colloidal particles, (b) SEM image of Fe₃O₄/PVP/SiO₂ colloidal particles, (c) TEM image of Fe₃O₄/PVP/SiO₂ colloidal particles, (d) XRD results of Fe₃O₄/PVP/SiO₂ colloidal particles

图 1. (a) Fe₃O₄/PVP 胶体粒子的 SEM 照片, (b) Fe₃O₄/PVP/SiO₂ 胶体粒子的 SEM 照片, (c) Fe₃O₄/PVP/SiO₂ 胶体粒子的 TEM 照片及, (d) Fe₃O₄/PVP/SiO₂ 胶体粒子的 XRD 结果

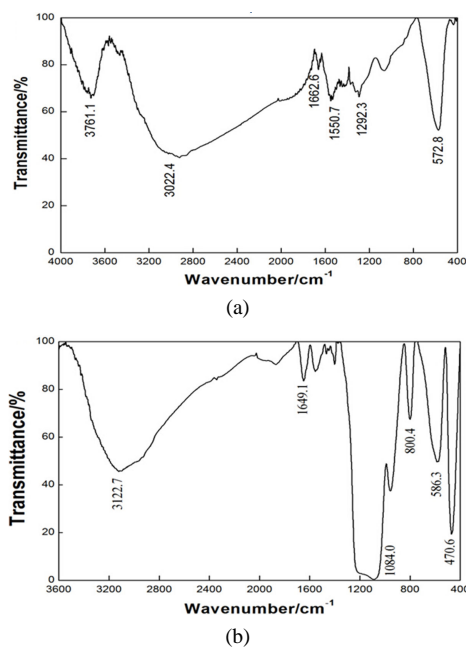


Figure 2. FT-IR spectrum of (a) Fe₃O₄/PVP and (b) Fe₃O₄/PVP/SiO₂ colloidal particles

图 2. (a) Fe₃O₄/PVP 与 (b) Fe₃O₄/PVP/SiO₂ 胶体粒子的 FT-IR 谱图

将回流处理后的 Fe₃O₄/PVP/SiO₂ 胶体粒子超声分散于乙腈中, 浓度约为 10 mg/mL, 并将分散后的溶液置于磁场中, 观察其结构色的变化, 并用光纤光谱仪测量其反射光谱, 结果如图 5 所示。从图中可知, Fe₃O₄/PVP/SiO₂ 分散于乙腈中所形成的胶体溶液在外加磁场作用下显示出明亮的结构色, 通过改变磁场

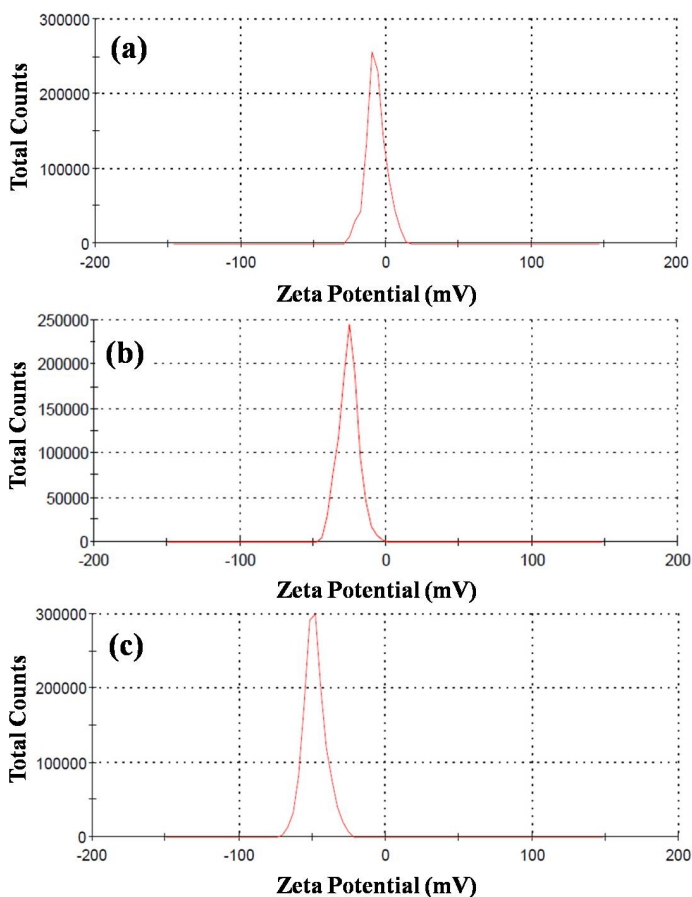


Figure 3. Zeta potential of (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}$, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ and (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{p-SiO}_2$ particles under reflux

图 3. 胶体粒子的 Zeta 电位分布图: (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}$, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$, (c) 回流处理后的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{p-SiO}_2$

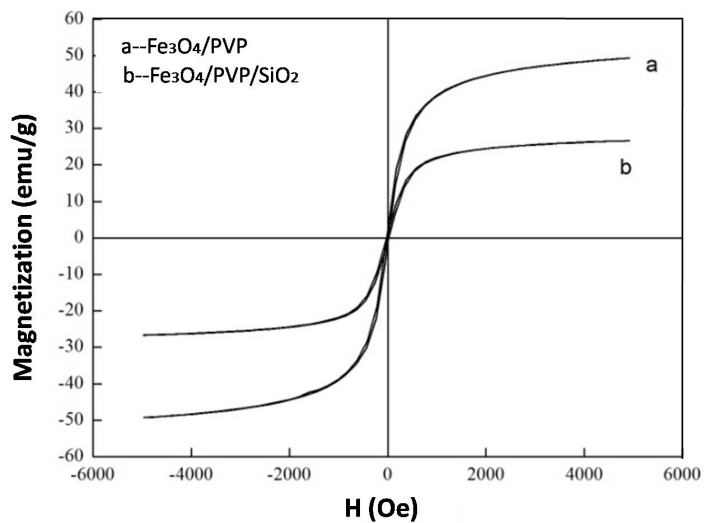


Figure 4. Hysteresis loops of (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}$ and (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ colloidal particles

图 4. (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}$ 与 (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 胶体粒子的磁滞回线

强度，结构色随之变化并覆盖整个可见光区。反射光谱测量结果也表明，随着外加磁场强度的增大，反射峰逐渐向波长减小的方向移动，反射峰所对应的光波波长由最初的 760 nm 逐渐减小为 620 nm 左右，光子带隙可在近 140 nm 的波长范围内进行可逆调谐。这种光子带隙的可调谐特性是由于磁性胶体粒子间的相对距离在外磁场作用下发生可逆变化所致。随着外加磁场的变化，磁性粒子间的距离，特别是平行于磁场方向的粒子间距离发生变化，从而使得通过布拉格衍射产生的带隙特征随之发生变化。

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 胶体粒子之所以能在外加磁场作用产生光子带隙行为、显现结构色，是由于表面携带电荷的磁性胶体粒子在磁场作用下倾向于在溶液中规则排列形成晶体结构所致。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 胶体粒子在溶液中的规则排列，与其在不同方向上受到的吸引力和排斥力有关。首先，超顺磁性胶体粒子在外加磁场作用下会沿着磁力线方向产生磁偶极矩。相邻胶体粒子之间的偶极间作用力在垂直于外磁场方向表现为斥力，在平行于外磁场方向表现为吸引力。这种不同方向的引力和斥力以及粒子间的静电排斥力相互协同作用并达到平衡，使得磁性粒子沿磁场方向组装为有序链状结构，并通过布拉格衍射形成光子带隙特征，如图 6 所示。

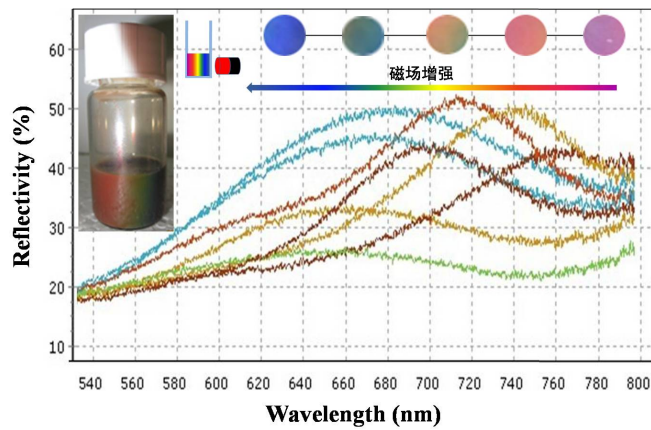


Figure 5. Reflection spectra and structural color of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ colloidal suspension under magnetic field
 图 5. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 胶体溶液在外磁场作用下的反射光谱及结构色

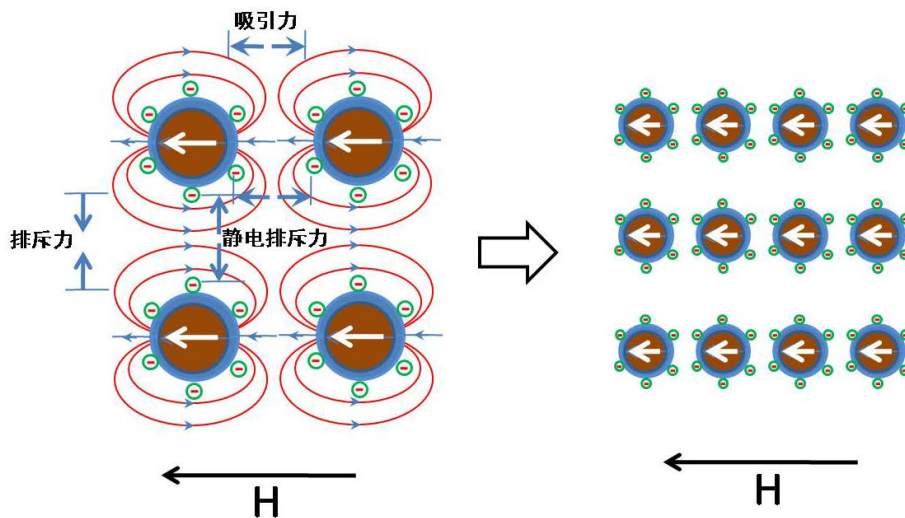


Figure 6. The interaction between $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ colloidal particles and the resulting regular arrays
 图 6. 外场作用下 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 胶体粒子间的相互作用力以及粒子的规则排列

4. 结论

本文采用溶剂热法制备了超顺磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}$ 胶体粒子,并用改进的stöber法对粒子进行 SiO_2 包覆,得到表面携带负电荷的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 核壳结构胶体粒子。通过进一步回流处理,借助 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 粒子表面硅烷基数量的增加提高了粒子表面电荷密度,其Zeta电势为 -48.3 mV 。所合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 胶体粒子可在乙腈中均匀分散,所形成的胶体溶液在外加磁场的作用下表现出明亮的结构色,具有明显的磁场可调谐光子带隙特征。这种光子带隙可磁场调谐的胶体光子晶体在彩色显示、民用涂装、印刷防伪、军事伪装等领域有着巨大的应用前景。

基金项目

国家自然科学基金项目(No. 51172178)资助。

参考文献 (References)

- [1] Zhang, L., Dong, W.-F. and Sun, H.-B. (2013) Multifunctional Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles: Design, Synthesis and Biomedical Photonic Applications. *Nanoscale*, **5**, 7664-7684. <http://dx.doi.org/10.1039/c3nr01616a>
- [2] Jeong, U., Teng, X., Wang, Y., Yang, H. and Xia, Y. (2007) Superparamagnetic Colloids: Controlled Synthesis and Niche Applications. *Advanced Materials*, **19**, 33-60. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200600674>
- [3] Liu, J., Mao, Y. and Ge, J. (2012) The Magnetic Assembly of Polymer Colloids in a Ferrofluid and Its Display Applications. *Nanoscale*, **4**, 1598-1605. <http://dx.doi.org/10.1039/c2nr12024k>
- [4] Kim, H., Ge, J., Kim, J., Choi, S., Lee, H., Lee, H., Park, W., Yin, Y. and Kwon, S. (2009) Structural Colour Printing Using a Magnetically Tunable and Lithographically Fixable Photonic Crystal. *Nature Photonics*, **3**, 534-540. <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2009.141>
- [5] Hu, H., Chen, Q.-W., Tang, J., Hu, X.-Y. and Zhou, X.-H. (2012) Photonic Anti-Counterfeiting Using Structural Colors Derived from Magneticresponsive Photonic Crystals with Double Photonic Bandgap Heterostructures. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 11048-11053. <http://dx.doi.org/10.1039/c2jm30169e>
- [6] Wang, X.-Q., Wang, C.-F., Zhou, Z.-F. and Chen, S. (2014) Robust Mechanochromic Elastic One-Dimensional Photonic Hydrogels for Touch Sensing and Flexible Displays. *Advanced Optical Materials*, **2**, 652-662. <http://dx.doi.org/10.1002/adom.201300538>
- [7] Hu, H., Chen, C. and Chen, Q. (2013) Magnetically Controllable Colloidal Photonic Crystals: Unique Features and Intriguing Applications. *Journal of Materials Chemistry C*, **1**, 6013-6030. <http://dx.doi.org/10.1039/c3tc30657g>
- [8] Ge, J., Kwon, S. and Yin, Y. (2010) Niche Applications of Magnetically Responsive Photonic Structures. *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 5777-5784. <http://dx.doi.org/10.1039/c0jm00083c>
- [9] Wang, H., Chen, Q.-W., Sun, Y.-B. and He, M.-Y. (2010) Synthesis of Superparamagnetic Colloidal Nanochains as Magnetic-Responsive Bragg Reflectors. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 19660-19666. <http://dx.doi.org/10.1021/jp1081752>
- [10] Hu, H., Tang, J., Zhong, H., Xi, Z., Chen, C. and Chen, Q. (2013) Invisible Photonic Printing: Computer Designing Graphics, UV Printing and Shown by a Magnetic Field. *Scientific Reports*, **3**, 1484-1489. <http://dx.doi.org/10.1038/srep01484>
- [11] Xu, X., Friedman, G., Humfeld, K.D., Majetich, S.A. and Asher, S.A. (2002) Synthesis and Utilization of Monodisperse Superparamagnetic Colloidal Particles for Magnetically Controllable Photonic Crystals. *Chemistry of Materials*, **14**, 1249-1256. <http://dx.doi.org/10.1021/cm010811h>
- [12] Xu, X., Friedman, G., Humfeld, K.D., Majetich, S.A. and Asher, S.A. (2001) Superparamagnetic Photonic Crystals. *Advanced Materials*, **13**, 1681. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095\(200111\)13:22<1681::aid-adma1681>3.0.co;2-g](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095(200111)13:22<1681::aid-adma1681>3.0.co;2-g)
- [13] Xu, X., Majetich, S.A. and Asher, S.A. (2002) Mesoscopic Monodisperse Ferromagnetic Colloids Enable Magnetically Controlled Photonic Crystals. *Journal of the American Chemical Society*, **124**, 13864-13868. <http://dx.doi.org/10.1021/ja026901k>
- [14] Ge, J., Hu, Y., Biasini, M., Beyermann, W.P. and Yin, Y. (2007) Superparamagnetic Magnetite Colloidal Nanocrystal Clusters. *Angewandte Chemie International Edition*, **46**, 4342-4345. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200700197>
- [15] Ge, J., Hu, Y. and Yin, Y. (2007) Highly Tunable Superparamagnetic Colloidal Photonic Crystals. *Angewandte Chemie International Edition*, **46**, 7428-7431. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200701992>

- [16] Ge, J., He, L., Goebel, J. and Yin, Y. (2009) Assembly of Magnetically Tunable Photonic Crystals in Nonpolar Solvents. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 3484-3486. <http://dx.doi.org/10.1021/ja809772v>
- [17] Wang, H., Sun, Y.-B., Chen, Q.-W., Yu, Y.-F. and Cheng, K. (2010) Synthesis of Carbon-Encapsulated Superparamagnetic Colloidal Nanoparticles with Magnetic-Responsive Photonic Crystal Property. *Dalton Transactions*, **39**, 9565-9569. <http://dx.doi.org/10.1039/c0dt00621a>