

磁性纳米复合材料的 制备与应用

陈立钢◎编著



科学出版社

磁性纳米复合材料的 制备与应用

陈立钢 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

纳米材料以其卓越性能受到了人们广泛重视,而磁性纳米材料则是纳米材料的一个重点发展方向,也是近年来国内外的研究热点。本书介绍了10种常用的磁性纳米复合材料,包括壳聚糖磁性复合材料、荧光量子点磁性复合材料、碳纳米管磁性复合材料、石墨烯磁性复合材料、分子印迹磁性复合材料、介孔氧化硅磁性复合材料、免疫吸附磁性复合材料、金属-有机骨架磁性复合材料、水滑石磁性复合材料、环糊精磁性复合材料,详细介绍了这些复合材料的结构、性能、制备方法以及在生物医学、环境科学、食品检验等领域的应用。

本书适合化学、材料学、生物学、医学、环境科学等领域的研究生及科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

磁性纳米复合材料的制备与应用/陈立钢编著. —北京:科学出版社, 2016.3

ISBN 978-7-03-047897-9

I. ①磁… II. ①陈… III. ①磁性材料-纳米材料-复合材料-制备
②磁性材料-纳米材料-复合材料-应用 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 058379 号

责任编辑:陈雅娴/责任校对:张小霞

责任印制:徐晓晨/责任设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016年3月第 一 版 开本:720×1000 B5

2016年3月第一次印刷 印张:12 3/4

字数:250 000

定价:39.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

磁性材料的应用可以一直追溯到中国古代, 我们的祖先利用磁性材料制造出四大发明之一的指南针, 用于军事和航海。因此, 磁性材料的研究是一个古老而重要的领域, 也是当今研究的热点课题。

纳米材料除了具备普通材料的性质之外, 还具有特殊的纳米效应。纳米材料具有许多有益的光学、电学、热学和力学等性质, 已经成为 21 世纪材料科学研究的热点, 并给传统的磁性产业带来了跨越式发展的重大机遇和挑战。磁性材料作为材料中的重要成员, 一直紧密伴随着纳米科技的发展, 是纳米材料中不可或缺的一部分。研究表明, 当材料的尺寸进入纳米尺度后, 比表面积急剧增大, 表面能相应升高, 量子效应体现出来, 这使得磁性纳米材料具有一些特殊的性质。

磁性纳米复合材料是指通过适当的制备方法将其他材料(如高分子聚合物)与无机磁性纳米粒子(如 Fe_3O_4) 结合形成具有一定磁性及特殊结构、性能的复合材料。这类复合材料能与其他无机离子、有机小分子、有机大分子或生物细胞等结合, 然后在磁场的作用下作出响应, 因此广泛应用于生物医学、环境工程、食品检测等领域。

编者一直从事磁性纳米复合材料的制备和应用研究, 在常年的研究基础之上, 参考大量国内外书籍、文献编写了本书。全书共 11 章, 第 1 章对磁性纳米材料的性质、制备、表征及应用进行了简单介绍。第 2~11 章分别介绍了目前研究比较热门的 10 种磁性纳米复合材料, 包括壳聚糖磁性复合材料、荧光量子点磁性复合材料、碳纳米管磁性复合材料、石墨烯磁性复合材料、分子印迹磁性复合材料、介孔氧化硅磁性复合材料、免疫吸附磁性复合材料、金属-有机骨架磁性复合材料、水滑石磁性复合材料和环糊精磁性复合材料, 并且详细介绍了这些复合材料的制备方法和应用等。

感谢国家自然科学基金(No.21205010), 黑龙江省自然科学基金(No. QC2014C005), 中央高校基本科研业务费专项资金 E 类创新团队与重大项目培育资金项目(No. 2572014EB06), 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金项目(No.ES201607)对本书出版的联合资助, 以及东北林业大学理学院

对编者的大力支持。此外，孙晓珊、任晓慧、王宇、李晓婉等学生在本书的插图绘制等方面做了很多工作。哈尔滨工业大学丁杰教授和吉林大学丁兰教授对本书进行了审阅。在此一并表示感谢。

本书涉及多学科交叉领域，由于时间比较仓促，编者水平有限，书中难免存在疏漏，恳请读者批评指正。

陈立钢

2015年11月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 磁性纳米材料的性质	1
1.1.1 磁畴结构	1
1.1.2 超顺磁性	1
1.1.3 矫顽力	2
1.1.4 居里温度	2
1.2 磁性纳米材料的制备	2
1.2.1 磁流体的制备	2
1.2.2 磁性纳米粒子的制备	4
1.2.3 磁性高分子微球的制备	7
1.3 磁性纳米材料的表征	10
1.3.1 X 射线衍射	10
1.3.2 透射电子显微镜	11
1.3.3 扫描电子显微镜	12
1.3.4 穆斯堡尔谱	12
1.3.5 X 射线光电子能谱	13
1.3.6 超导量子干涉磁性测量仪	14
1.3.7 振动样品磁强计	14
1.4 磁性纳米材料的应用	15
1.4.1 在通信及计算机中的应用	15
1.4.2 在军事中的应用	16
1.4.3 在生物学中的应用	17
1.4.4 在环境工程中的应用	20
1.4.5 在食品安全检测中的应用	21
参考文献	23
第 2 章 壳聚糖磁性复合材料	26
2.1 壳聚糖	26
2.1.1 壳聚糖的结构与特性	26
2.1.2 壳聚糖改性研究进展	27

2.2 磁性壳聚糖	29
2.2.1 磁性壳聚糖简介	29
2.2.2 磁性壳聚糖的制备	30
2.2.3 磁性壳聚糖的应用	32
参考文献	38
第3章 荧光量子点磁性复合材料	42
3.1 量子点	42
3.1.1 量子点的特性	42
3.1.2 量子点的制备	43
3.1.3 量子点的应用	44
3.2 磁性荧光量子点	46
3.2.1 磁性荧光量子点简介	46
3.2.2 磁性荧光量子点的制备	47
3.2.3 磁性荧光量子点的应用	53
参考文献	56
第4章 碳纳米管磁性复合材料	59
4.1 碳纳米管	59
4.1.1 碳纳米管简介	59
4.1.2 碳纳米管的分类	59
4.1.3 碳纳米管的特性	61
4.1.4 碳纳米管的制备及应用	63
4.2 磁性碳纳米管	64
4.2.1 磁性碳纳米管的制备	64
4.2.2 磁性碳纳米管的应用	75
参考文献	82
第5章 石墨烯磁性复合材料	87
5.1 石墨烯	87
5.1.1 石墨烯简介	87
5.1.2 石墨烯的功能化	89
5.1.3 石墨烯的制备	91
5.1.4 石墨烯的应用	93
5.2 磁性石墨烯	96
5.2.1 磁性石墨烯的制备	96
5.2.2 磁性石墨烯的应用	102
参考文献	105

第 6 章 分子印迹磁性复合材料	110
6.1 分子印迹技术	110
6.1.1 分子印迹技术的原理和方法	110
6.1.2 分子印迹聚合物的原料	112
6.1.3 分子印迹聚合物的制备方法	115
6.1.4 分子印迹聚合物的应用	116
6.2 磁性分子印迹聚合物	121
6.2.1 磁性分子印迹聚合物的制备	121
6.2.2 磁性分子印迹聚合物的应用	123
参考文献	128
第 7 章 介孔氧化硅磁性复合材料	133
7.1 介孔氧化硅	133
7.1.1 介孔氧化硅简介	133
7.1.2 介孔氧化硅的制备	133
7.1.3 介孔氧化硅的应用	135
7.2 磁性介孔氧化硅	136
7.2.1 磁性介孔氧化硅的制备	136
7.2.2 磁性介孔氧化硅的应用	141
参考文献	145
第 8 章 免疫吸附磁性复合材料	147
8.1 免疫吸附剂	147
8.1.1 免疫吸附剂简介	147
8.1.2 常用的免疫吸附剂载体材料	148
8.1.3 活性配体的固载方法	152
8.2 磁性免疫吸附剂	155
8.2.1 磁性免疫吸附剂的制备及原理	155
8.2.2 磁性免疫吸附剂的应用	155
参考文献	157
第 9 章 金属-有机骨架磁性复合材料	160
9.1 金属-有机骨架材料	160
9.1.1 金属-有机骨架材料简介	160
9.1.2 金属-有机骨架材料的特点	160
9.1.3 金属-有机骨架材料的类别	161
9.1.4 金属-有机骨架材料的制备	163
9.2 磁性金属-有机骨架材料	165

9.2.1 磁性金属-有机骨架材料的制备	165
9.2.2 磁性金属-有机骨架材料的应用	168
参考文献	173
第 10 章 水滑石磁性复合材料	176
10.1 水滑石	176
10.1.1 水滑石简介	176
10.1.2 水滑石的组成及性质	176
10.1.3 水滑石的制备	178
10.1.4 水滑石的应用	181
10.2 磁性水滑石	182
10.2.1 磁性水滑石的制备	182
10.2.2 磁性水滑石的应用	183
参考文献	184
第 11 章 环糊精磁性复合材料	187
11.1 环糊精	187
11.1.1 环糊精简介	187
11.1.2 环糊精的结构特点及其分子识别作用	188
11.1.3 环糊精衍生物	189
11.1.4 环糊精的应用	190
11.2 磁性环糊精	192
11.2.1 磁性环糊精的制备	192
11.2.2 磁性环糊精的应用	193
参考文献	195

第 1 章 绪 论

1.1 磁性纳米材料的性质^[1,2]

1.1.1 磁畴结构

简单地说,在磁性材料内具有完全相同的磁化方向的小区域称为磁畴,存在一个以上磁畴的称为多畴材料。在普通非纳米的磁性材料中,若不形成多畴,则退磁场能量就很高,因此多畴结构最为稳定,这是由磁畴形成的原因所决定的。而退磁场能与材料的体积成正比,当材料从块状缩小到纳米级时,退磁场能迅速减少,所以纳米级磁性材料以具有更低能量的单畴形式存在。纳米磁性材料的磁化过程与普通块状材料的磁化过程相比,不仅磁化机理有所不同,而且描述磁化过程也有所区别。普通块状材料由于一般是多畴结构而有大量磁畴壁存在,因此在外磁场作用下,其磁化过程主要分为两个阶段:首先是磁化矢量方向与外场方向相近的磁畴扩大,也就是畴壁位移过程;然后是磁化矢量向外场方向转动,即转动磁化过程。而纳米材料是单畴微粒,由于其内部没有畴壁,因此磁化过程只有磁化矢量的转动。

纳米材料的畴结构与块状材料是不同的。纳米磁性材料在一定的尺寸下有可能成为单畴结构,这就需要引入形成单畴结构的临界尺寸概念。纳米磁性材料单畴结构的临界尺寸是指当纳米材料的尺寸小于该尺寸时,整个材料就成为一个磁畴;当纳米材料的尺寸大于该尺寸时,将过渡到多畴结构。当然,对于不同的纳米材料,这种临界尺寸也是各不相同的。

1.1.2 超顺磁性

当粒子体积小一定程度时,微粒就呈单畴状态,整个纳米微粒沿一个最易磁化的方向发生自发磁化,直到达到饱和状态。但是,由于微粒的磁各向异性性能正比于微粒体积,当微粒的体积进一步减小时,其磁各向异性性能也随之进一步减小。如果微粒体积减小到其磁各向异性性能与布朗旋转热振动能相当时,磁矩就再也不能固定地沿着易磁化方向排列,它的方向会由于热振动而自由改变,这时微粒就处于超顺磁性状态。

1.1.3 矫顽力

纳米微粒尺寸高于超顺磁临界尺寸时通常呈现高的矫顽力 H_c 。例如,用惰性气体蒸发冷凝的方法制备的纳米 Fe 微粒,随着颗粒变小,饱和磁化强度 M_s 有所下降,但矫顽力却显著地增加。

对于纳米微粒高矫顽力的起源有两种解释:一致转动磁化模式和球链反转磁化模式。一致转动磁化模式基本内容是:当粒子尺寸小到某一尺寸时,每个粒子就是一个单磁畴,如对于 Fe 和 Fe_3O_4 单磁畴的临界尺寸分别为 12 nm 和 40 nm。每个单磁畴的纳米微粒实际上成为一个永久磁铁,要使这个磁铁去掉磁性,必须使每个粒子整体的磁矩反转,这需要很大的反向磁场,即具有较高的矫顽力。球链反转磁化模式认为,静磁作用球形纳米微粒形成链状,从而导致纳米微粒高的矫顽力。

1.1.4 居里温度

居里温度 T_C 为物质磁性的重要参数,通常与交换积分 J_e 成正比。居里温度表明了纳米材料在该温度时发生相变而导致材料磁性质变化的特性与原子的类型、构型和间距有关。对于薄膜,理论与实验研究表明,随着铁磁薄膜厚度的减小,居里温度下降。对于纳米微粒,小尺寸效应和表面效应导致纳米粒子的磁性变化,因此具有较低的居里温度。例如,85 nm 粒径的 Ni 微粒,由于磁化率在居里温度呈现明显的峰值,因此通过测量低磁场下磁化率与温度关系可得到居里温度约 623 K,略低于常规块体 Ni 的居里温度(631 K)。

1.2 磁性纳米材料的制备^[3]

1.2.1 磁流体的制备

磁性流体简称磁流体,指吸附有表面活性剂的磁性纳米粒子在基液中高度弥散分布而形成的稳定胶体体系^[4]。磁性流体既有流体的流动性又有固体磁性材料的磁性,由于交叉特性,这种磁流体材料应满足高的饱和磁化强度的性能,在使用温度下长期稳定,在重力和电磁力作用下不沉淀,有好的流动性^[5]。它由三部分组成:磁性纳米粒子、基液(也称载液)和表面活性剂(稳定剂)^[6]。其中磁性纳米粒子一般选取 Fe_3O_4 、铁、钴、镍等磁性好的超细颗粒。正是由于磁性纳米粒子分散在载液中,因而磁流体呈现磁性。最常用的稳定剂有油酸、丁二酸、氟醚酸,能够防止磁性纳米粒子相互聚集,即使在重力、电、磁等力作用下磁流体也能长期稳定存在,不产生沉淀。载液种类很多,可以是水、煤油和汞等^[7]。

磁流体的制备方法有物理法和化学法。物理法又可分为研磨法、蒸发冷凝法、

热分解法、超声波法、机械合成法、等离子化学气相沉积(CVD)法等;化学法又可分为气相沉积法、水热合成法、溶胶-凝胶法、溶剂蒸发法、热分解法、微乳液法及化学沉淀法等。各种方法各具优缺点,根据不同的需求选择不同的制备方法。

1. 物理法

1) 研磨法

研磨法一般是在表面活性剂存在下研磨。此法耗能高,制备的微粒粒径分布不均一。姜继森等^[8]利用高能研磨法制备了锌铁氧体纳米晶。其原理是将粉碎的磁性纳米粒子 Fe_3O_4 和表面活性剂添加到载液中,在球磨机中经过长时间(1000 h 左右)球磨,其中部分微粒稳定地分散在载液中,再在高速离心机中处理几十分钟,除去直径大于 25 nm 的粒子。该法工艺简单,但材料利用率低,球磨罐及球的磨损严重,杂质较多,成本很高,还不能得到高浓度的磁流体,因而实用性差。

2) 蒸发冷凝法

蒸发冷凝法是在旋转的真空滚筒的底部放入含有表面活性剂的载液,随着滚筒的旋转,在其内表面上形成液体膜。金属颗粒在表面活性剂的作用下分散于载液中,制得稳定的金属磁性液体。该方法制备的金属磁性液体材料具有磁性纳米粒子粒度分布均匀、分散性好的特点,但所需设备复杂且需要抽真空^[9]。

3) 热分解法

在载液中加入表面活性剂和金属羰基化合物(如 Ni, Co, Fe, Fe-Co, Ni-Fe)进行回流,羰基化合物便分解生成磁性超微金属粒子,吸附表面活性剂后分散到载液里形成金属磁流体。该法产生的 CO 气体会污染环境,不适宜规模生产。

4) 超声波法

超声波法也可以合成磁流体。例如,在合成体系中,可以加入高分子物质作为稳定剂,将易挥发的金属有机物如 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 在纯氧的条件下超声处理,制得粒径分布均一的磁流体。

2. 化学法

化学沉淀法是最经济的制备纳米磁流体的方法,该法是用二价铁盐和三价铁盐在碱性条件下混合搅拌得到超顺磁性 Fe_3O_4 晶体沉淀。其他的二价过渡金属盐如 Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 也可代替 Fe^{2+} 用于磁流体的制备。具体操作方法如下:准确称取一定量的 FeCl_2 (或 FeSO_4)和 FeCl_3 溶于水中配制成一定浓度的溶液,在强力搅拌下加到 70~90℃ 的氢氧化钠溶液中,通过调节溶液的 pH、反应温度和反应时间来控制磁性粒子的粒径。加入表面活性剂,80℃ 反应 2 h,使表面活性剂化学吸附于磁性粒子表面。经充分洗涤,除去物

理吸附的表面活性剂和其他杂质。在磁场、电场中长期放置或高速离心不会观察到分层或沉淀现象。

1.2.2 磁性纳米粒子的制备^[10]

1. 化学共沉淀法

化学共沉淀法是合成磁性氧化铁纳米粒子的快捷有效的方法。磁性氧化铁纳米粒子是利用一定物质的量比的三价铁盐和二价铁盐的溶液在碱性环境中共沉淀生成的。盐的种类(氯酸盐、硫酸盐和硝酸盐)、三价铁盐和二价铁盐的物质的量比、反应温度、溶液 pH 和离子强度都能够影响磁性氧化铁纳米粒子的性质。

Massart^[11]第一次采用化学共沉淀法合成了 Fe_3O_4 ，该法合成的 Fe_3O_4 平均粒径小于 10 nm，随着溶液 pH 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (物质的量比) 的增加， Fe_3O_4 的粒径逐渐减小。根据反应的热力学性质，合成 Fe_3O_4 粒子时 pH 应为 9~14，三价铁盐和二价铁盐的物质的量比为 2:1。且此反应必须在无氧环境下进行，否则 Fe_3O_4 会被氧化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，这样就会影响磁性粒子的物理和化学性质。 N_2 保护不仅能够防止 Fe_3O_4 被氧化，而且能够降低磁性粒子的粒径^[12]。

采用化学共沉淀法合成的磁性氧化铁纳米粒子具有易于大规模生产、设备简单、反应条件温和、原料价格低廉、产物纯度高、工艺流程短等优点。因此，该法是应用最普遍的方法。但是粒子团聚比较严重，粒子的粒径不好控制。

2. 配合物分解法

配合物分解法的原理是金属离子与适当的配体形成常温稳定的配合物，在控制适宜的温度和 pH 时，配合物被破坏，金属离子重新释放出来并与溶液中的羟基及外加沉淀剂、氧化剂作用生成不同价态且不溶性的氢氧化物、金属氧化物、盐等沉淀粒子，进一步处理该沉淀粒子就可得到一定粒径的纳米粒子。柠檬酸作为配合物和亚铁盐、铁盐溶液按一定的物质的量比均匀混合，在 65℃ 下滴加一定浓度的氢氧化钠水溶液，然后经过洗涤、干燥等可制得 Fe_3O_4 纳米粒子。

3. 微乳液法

微乳液是表面活性剂、油和水等组分在适当比例下组成的无色、透明(或半透明)、低黏度的热力学体系。油包水(W/O)型微乳液中的水核是一个微型反应器，化学反应被限制在水核内，所以得到的粒子的粒径受到水核大小的控制。微乳液法工艺流程如图 1.1 所示。

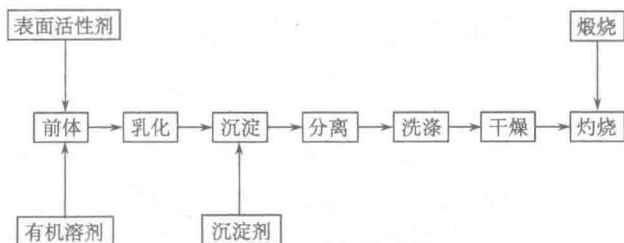


图 1.1 微乳液法工艺流程

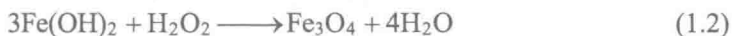
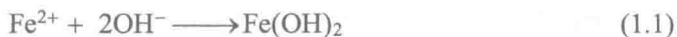
Gupta 等^[13, 14]采用微乳液法合成了 Fe_3O_4 ，采用表面活性剂二(2-乙基己基)琥珀酸酯磺酸钠和正己烷形成反相胶束体系，反相胶束体系的内核是亲水性的，能够溶解水溶性化合物。 Fe_3O_4 在溶液中呈正电荷，而水分子呈负电荷，水分子将 Fe_3O_4 包围，从而使 Fe_3O_4 能够溶解在反相胶束体系的内核中。水核的尺寸就是所形成纳米材料的粒径，因此可以通过改变表面活性剂、有机溶剂和水的比例控制水核的尺寸，从而达到控制纳米材料粒径的目的。微乳液法合成的 Fe_3O_4 平均粒径小于 15 nm。通过对本体溶液中反应生成的纳米粒子和在微乳液中形成的纳米粒子进行透射电子显微镜观察比较可知：在本体溶液中反应生成的纳米粒子团聚比较严重，且放置时间久了 Fe_3O_4 会沉淀在底部；而在微乳液中形成的纳米粒子是高度单分散的，长时间放置也不会沉淀。

采用微乳液法合成 Fe_3O_4 ，操作简单， Fe_3O_4 的粒径容易控制，形成的 Fe_3O_4 粒径非常小，而且非常均匀。但是，微乳液法制备 Fe_3O_4 也有不足之处：表面活性剂难去除，纳米粒子的产量比较低，形成的纳米粒子的晶形多样。

4. 水热法

水热法是指在密封的高压容器中，以水为溶剂，在高温高压的条件下使前体溶解、反应、重结晶得到产物。

Li 等^[15]采用水热法合成了 Fe_3O_4 ，利用 H_2O_2 作为氧化剂来氧化二价铁盐，合成的基本原理如式(1.1)和式(1.2)所示。



不同的反应温度会影响 Fe_3O_4 粒径的大小。当反应温度分别为 130°C , 160°C , 180°C , 200°C 时，粒径分别为 42 nm, 22 nm, 45 nm, 50 nm。由此可知，为了得到较小的粒径， 160°C 是水热法制备 Fe_3O_4 的最佳温度。

在水热条件下，溶液快速对流，溶质有效扩散，反应物都能溶于水溶液，反应在液相快速对流中进行，消除了固相反应中的扩散控制。水热法制备的磁性氧

化铁纳米粒子晶形非常好,颗粒粒径可以控制,粒度分布均匀,颗粒团聚不严重。

5. 热分解法

热分解法制备磁性氧化铁纳米粒子是将金属有机物的前体[如 $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (乙酰丙酮铁)和油酸盐复合物等]高温分解产生铁原子,铁原子生成铁纳米粒子,最后将铁纳米粒子控制氧化得到 Fe_3O_4 。通过改变有机金属化合物、表面活性剂和溶剂的比例及反应时间、反应温度可以控制磁性纳米粒子的性质。

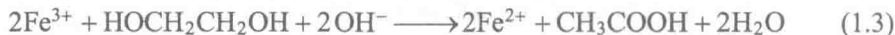
Cabot 等^[16]采用热分解法制备了空心磁性氧化铁纳米粒子。高温下将 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 注入十八烯和油胺的混合液中反应一段时间,形成铁纳米粒子的胶体溶液,然后向胶体溶液中通入氧气和氩气的混合气体,得到磁性氧化铁纳米粒子。结果表明,随着铁纳米粒子逐渐被氧化,空心的磁性氧化铁纳米粒子自发形成;在铁表面形成第一层磁性氧化铁是非常容易的,甚至在常温下都可以实现,反应温度和氧化时间都能够改变第一层磁性氧化铁的厚度;通过透射电子显微镜观察可知,在铁核和外层磁性氧化铁纳米粒子中间有一层非常薄的低密度区域。这主要是因为第一层磁性氧化铁一旦形成,金属核的电子会转移到磁性氧化铁层使氧化过程得以继续,铁纳米粒子扩散到磁性氧化铁层,在纳米级柯肯达尔效应下产生空缺。此外,可采用铁的油酸盐复合物作为前体进行热分解反应。首先,用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和油酸钠原位合成铁的油酸盐复合物,在不同的温度($240 \sim 320^\circ\text{C}$)、不同的有机溶剂(如十六碳烯、十八碳烯、二十碳烯和辛胺)下合成磁性氧化铁纳米粒子。在不同温度下合成的 Fe_3O_4 的粒径为 $5 \sim 22 \text{ nm}$ ^[17]。

热分解法制得的纳米粒子结晶度高、晶形好、粒径可控且分布窄、单分散性好。但是,高温反应容易诱导成核现象的产生,导致颗粒团聚。

6. 溶剂热法

溶剂热法是在水热法的基础上发展起来的,是在密闭体积内,以有机物或非水介质为溶剂,在一定的温度和溶液的自身压力下,使混合物进行反应的一种方法。其反应驱动力为可溶的前体或中间产物与稳定新相间的溶解度差。

Deng 等^[18]采用溶剂热法合成了 Fe_3O_4 ,以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为铁源,采用乙二醇作为溶剂并对三价铁离子进行部分溶剂热还原,乙酸钠为碱源,反应生成 Fe_3O_4 。反应如式(1.3)、式(1.4)所示。



乙酸钠的加入主要有两方面的作用:第一,乙酸钠起到反应助剂的作用,没有乙酸钠的加入,无法进行乙二醇对三价铁离子的还原进而生成 Fe_3O_4 ;第二,

乙酸钠作为阴离子表面活性剂可以在体系中增大颗粒间的空间位阻,从而减少颗粒的团聚。乙酸钠的羧酸基团与颗粒表面优先结合,而颗粒的外表面则为带有正电荷的 Na^+ ,每个颗粒表面带有同种电荷,从而增加了其表面的静电位阻,使颗粒间彼此排斥而达到分散的状态。制备的 Fe_3O_4 平均粒径为 300 nm,粒径分布窄,亲水性好,有很好的生物相容性。Liu 等^[19]做了类似的工作,所不同的是在合成 Fe_3O_4 时加入了柠檬酸钠,并着重考察了合成 Fe_3O_4 时加入柠檬酸钠的作用:第一,柠檬酸钠的羧酸盐基团能够与三价铁离子紧密结合,从而使羧酸盐基团紧密结合在 Fe_3O_4 晶体的表面,防止 Fe_3O_4 团聚;第二,柠檬酸钠的浓度能够影响 Fe_3O_4 的粒径,当柠檬酸钠的浓度在 $20\sim 51\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内变化时,得到 Fe_3O_4 的粒径为 $300\sim 170\text{ nm}$,柠檬酸钠的浓度越高, Fe_3O_4 粒径越小;第三,提高 Fe_3O_4 在极性溶剂中的分散性;第四,降低 Fe_3O_4 的晶化程度。反应温度、反应时间和原料的初始浓度都能影响 Fe_3O_4 性质。

溶剂热法制备的磁性纳米粒子结晶度高、晶形好、粒径可控且分布窄、单分散性好。

7. 溶胶-凝胶法^[20]

溶胶-凝胶法利用金属醇盐的水解和聚合反应制备金属氧化物或金属氢氧化物的均匀溶胶,再浓缩成透明凝胶,凝胶经干燥、热处理可得到氧化物超微粉。其中,控制溶胶凝胶化的主要参数有溶液的 pH、溶液浓度、反应温度和时间等。虽然溶胶-凝胶法较其他方法具有可在低温下制备纯度高、粒径分布均匀、化学活性大的单组分或多组分分子级混合物,以及可制备传统方法不能或难以制得的产物等优点,但所得到的产物干燥后收缩大,给其后期的应用带来困难。

Xu 等^[21]以铁的硝酸盐和乙烯基乙醇为原料,将 0.2 mol 硝酸铁首先溶解在 100 mL 乙烯基乙醇中,在 40°C 高速搅拌 2 h,之后将形成的溶胶于 80°C 保温得到褐色凝胶,此条件下保持 2 h 后,将凝胶在 120°C 干燥约 4 h,然后在 $200\sim 400^\circ\text{C}$ 真空退火处理,获得不同粒径的 Fe_3O_4 纳米粒子。当退火温度依次为 200°C , 250°C , 400°C 时,纳米粒子的粒径分别为 8.5 nm, 10.6 nm, 15.5 nm, 饱和磁化强度依次为 $31\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, $47\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, $60\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

1.2.3 磁性高分子微球的制备^[22]

1. 包埋法

包埋法是一种早期制备磁性微球的方法。该方法是将磁性粒子分散于高分子溶液中,通过雾化、絮凝、沉积、蒸发等手段得到高分子微球。Tuncel 等^[23]制备了带有反应性醛基的磁性聚苯乙烯微球,其主要过程是将悬浮有 Fe_3O_4 的油相倒

入水相中, 搅拌, 然后在室温下蒸发油相溶剂氯仿, 制得带有反应性醛基的磁性聚苯乙烯微球。Yan 等^[24]将壳聚糖溶解于 FeCl_2 和 FeCl_3 的酸性水溶液中, 随着 pH 的升高, Fe_3O_4 微粒逐渐形成, 同时壳聚糖在 Fe_3O_4 微粒表面沉积, 最终形成磁性壳聚糖微球。

一般而言, 通过包埋法可以得到磁性高分子微球, 该磁性粒子与外壳层的结合主要通过范德华力(包括氢键)、磁粒表面的金属离子与高分子链的螯合作用以及磁性粒子表面功能基与高分子壳层功能基形成共价键。该方法简单易行, 但所得的粒子形状不规则, 粒径分布较宽且不易控制, 壳层中容易混杂一些如乳化剂之类的杂质, 限制了其在免疫测定、细胞分离等领域的应用, 可用于某些可溶的聚合物, 但需要分离设备^[25, 26]。

2. 单体聚合法

单体聚合法是根据不同的聚合方式加入引发剂、表面活性剂、稳定剂等物质将磁性粒子和有机单体聚合在一起, 从而制备出磁性高分子微球的方法。该方法可以克服包埋法的诸多缺点, 制得粒径分布较窄、球形规整的磁性高分子微球。目前应用于合成磁性高分子微球的单体聚合法主要有: 悬浮聚合法、乳液聚合法、分散聚合法等。单体聚合法是否成功, 关键在于单体的聚合反应能否在磁性粒子表面顺利进行。

1) 悬浮聚合法

悬浮聚合法是将单体、引发剂、磁流体、水等通过均化器分散均匀, 然后在适当的条件下聚合的过程。王胜林等^[27]将表面处理过的粒径为 8~12 nm 的 Fe_3O_4 磁性粒子分散到苯乙烯中, 形成苯乙烯磁流体, 再加入引发剂和交联剂, 通过高速剪切乳化作用形成较稳定的微悬浮液, 通过微悬浮聚合得到粒径为 0.7~2.0 μm 的磁性微球。Tricot 等^[28]在磁粉、油性引发剂和悬浮稳定剂共存的条件下, 制得了粒径范围为 0.05~3 mm 的磁性高分子微球。Margel 等^[29]利用悬浮聚合, 制得了粒径范围为 0.03~80 μm 的磁性聚丙烯醛类微球, 并对其表面醛基、羧基及双键含量进行了测定。Daniel 等^[30]采用微悬浮聚合得到了粒径范围为 0.03~5 μm 的憎水磁性高分子微球, 该微球中的磁性无机微粒倾向于迁移至微球四周。由于悬浮聚合法具有微球粒径分布宽的缺点, 因此目前乳液聚合法和分散聚合法受到广泛的关注。

2) 乳液聚合法

乳液聚合法包括无皂乳液聚合、种子乳液聚合等方法, 是目前应用较多的一种制备磁性高分子微球的方法。Vladimir 等^[31]利用种子乳液聚合法, 制备出粒径在 5.7 nm 左右的聚甲基丙烯酸磁性微球, 并研究了对聚合行为和磁性微球有影响的因素, 如分散介质、单体、种子粒子、pH 调节剂等。Solc^[32]将单体分散在有磁