

辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划

辽宁省自然科学基金项目成果

新型磁性纳米材料 的制备、修饰及应用

唐祝兴◎著

Preparation, Modification and Application
of Novel Magnetic Nanomaterials



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划

辽宁省自然科学基金项目成果

新型磁性纳米材料的 制备、修饰及应用

唐祝兴 著



机械工业出版社

本书首先介绍了磁性纳米材料产生的背景和优良性质,然后介绍了一系列新型磁性纳米材料的制备方法、修饰方法,并对这些磁性纳米材料进行了表征,最后研究了其在污染物治理、药物分析中的应用。

本书可作为高等院校化学、材料等相关专业本科高年级学生的参考书,也可供研究生、科研技术人员、相关工程技术人员使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

新型磁性纳米材料的制备、修饰及应用/唐祝兴著. —北京:机械工业出版社, 2016. 7
ISBN 978-7-111-54048-9

I. ①新… II. ①唐… III. ①纳米材料-磁性材料-研究
IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 134215 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)
策划编辑: 陈玉芝 王华庆 责任编辑: 陈玉芝 王华庆
版式设计: 霍永明 责任校对: 佟瑞鑫
封面设计: 马精明 责任印制: 常天培
北京圣夫亚美印刷有限公司印刷
2016 年 8 月第 1 版第 1 次印刷
140mm × 203mm · 7.125 印张 · 177 千字
0001—1500 册
标准书号: ISBN 978-7-111-54048-9
定价: 39.80 元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社发行部调换

电话服务

网络服务

服务咨询热线: 010-88361066

机工官网: www.cmpbook.com

读者购书热线: 010-68326294

机工官博: weibo.com/cmp1952

010-88379203

金书网: www.golden-book.com

封面无防伪标均为盗版

教育服务网: www.cmpedu.com

前 言

磁性纳米材料，这种具有双重优势的材料自被发现以来就一直备受关注，科研工作者也在不断地对其进行研究，希望能够开发出其新的用途。在实际应用中，磁性纳米材料不仅具有纳米材料的优势，更因为其具有磁性的特点，使其作为吸附剂时可以从样品溶液中很容易地被分离出来，有利于材料的再生重复利用。这些性质特点为磁性纳米材料成为一种优良的吸附剂提供了可能。

本书首先介绍了磁性纳米材料产生的背景和优良性质，然后介绍了一系列新型磁性纳米材料的制备方法、修饰方法，并对这些磁性纳米材料进行了表征，最后研究了其在污染物治理、药物分析中的应用。

目前，对磁性纳米材料的研究还在进行中，有关其影响因素及原理的研究还不太透彻。随着研究的不断深入，本书中的一些观点和提法可能会不确切，仅希望本书能够为当前磁性纳米材料的研究有所裨益。

在本书编写过程中，得到了沈阳理工大学领导和同事的大力支持和鼓励，在此表示衷心的感谢。感谢我的研究生陈寅、薛君、朱娜、彭剑、李菲菲、艾美美对本书的出版所做的工作。我还要感谢我的妻子和女儿，她们对我工作的理解和支持对本书的

出版起到了重要作用。

本书的出版得到了辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划 (LJQ2011021)、辽宁省自然科学基金 (2013020088) 项目和沈阳理工大学重点实验室开放基金 (4771004kfs24) 的资助, 在此表示感谢。

由于本人水平有限, 书中难免存在疏漏之处, 敬请广大读者批评指正。

唐祝兴

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 磁性纳米材料简介	1
1.1.1 磁性纳米材料的特性	1
1.1.2 磁性纳米材料的制备	2
1.1.3 磁性纳米材料的应用	4
1.2 石墨烯简介	5
1.2.1 石墨烯和氧化石墨烯的结构	6
1.2.2 石墨烯的性质	8
1.2.3 石墨烯和氧化石墨烯的制备	10
1.2.4 石墨烯的应用	14
1.2.5 石墨烯的功能化	17
1.3 金属有机骨架材料简介	23
1.3.1 金属有机骨架材料的特性	25
1.3.2 金属有机骨架材料的分类	29
1.3.3 金属有机骨架材料的制备	31
1.3.4 金属有机骨架材料的应用	34
第 2 章 磁性石墨烯的制备及表征	37
2.1 引言	37

2.2 试验部分	38
2.2.1 试验试剂及仪器	38
2.2.2 磁性石墨烯的制备	39
2.3 材料的表征	41
2.3.1 扫描电子显微镜 (SEM) 分析	41
2.3.2 透射电子显微镜 (TEM) 分析	42
2.3.3 Zeta 电位表征	43
2.3.4 X 射线衍射 (XRD) 分析	44
2.3.5 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析	45
2.3.6 磁性 (VSM) 分析	46
2.4 本章总结	47
第3章 磁性石墨烯@聚多巴胺的制备及其对亚甲基蓝的	
吸附性能研究	49
3.1 引言	49
3.2 试验部分	49
3.2.1 试验试剂及仪器	49
3.2.2 试验方法	51
3.3 结果与讨论	53
3.3.1 材料的表征	53
3.3.2 亚甲基蓝标准曲线的绘制	57
3.3.3 吸附条件的优化	58
3.3.4 吸附等温线	60
3.3.5 吸附量	61
3.3.6 脱附试验	64
3.4 本章总结	67

第4章 磁性石墨烯@聚吡咯的制备及其对活性艳红的吸附

研究	69
4.1 引言	69
4.2 试验部分	70
4.2.1 试验试剂及仪器	70
4.2.2 试验方法	71
4.3 结果与讨论	72
4.3.1 材料的表征	72
4.3.2 活性艳红标准曲线的绘制	76
4.3.3 活性艳红吸附试验的优化	77
4.3.4 吸附等温线	81
4.3.5 吸附量	82
4.3.6 脱附试验	84
4.4 本章总结	87

第5章 磁性石墨烯@聚苯胺的制备及其对孔雀石绿的吸附

研究	89
5.1 引言	89
5.2 试验部分	89
5.2.1 试验试剂及仪器	89
5.2.2 试验方法	91
5.3 结果与讨论	91
5.3.1 材料的表征	91
5.3.2 孔雀石绿标准曲线的绘制	95
5.3.3 孔雀石绿吸附条件的优化	96
5.3.4 吸附等温线	99
5.3.5 吸附量	100
5.3.6 脱附试验	102

5.4 本章总结	105
第6章 磁性石墨烯@聚乙烯亚胺的制备及其对对羟基	
肉桂酸的吸附研究	107
6.1 引言	107
6.1.1 聚乙烯亚胺的基本性质及应用	107
6.1.2 对羟基肉桂酸的应用	107
6.2 试验部分	108
6.2.1 试验试剂及仪器	108
6.2.2 试验方法	110
6.3 结果与讨论	113
6.3.1 材料的表征	113
6.3.2 吸附单因素研究试验	115
6.3.3 饱和吸附量	119
6.3.4 脱附试验	121
6.3.5 苹果醋中对羟基肉桂酸的含量	124
6.4 本章总结	125
第7章 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C} @ \text{PAM}$ 的制备及其对重金属铅的吸附	
研究	126
7.1 引言	126
7.1.1 重金属污染概述	126
7.1.2 重金属的来源	126
7.1.3 重金属污染的特点	127
7.1.4 重金属的危害	127
7.2 试验部分	128
7.2.1 试验试剂及仪器	128
7.2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C} @ \text{PAM}$ 纳米粒子的合成	130
7.3 结果与讨论	131

7.3.1 形态表征	131
7.3.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ @ PAM 吸附 Pb^{2+} 试验	134
7.3.3 最大饱和吸附量	141
7.3.4 吸附热力学	142
7.3.5 吸附动力学研究	148
7.4 本章总结	154
第8章 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NH}_2@\text{MOF}-5$ 的制备及其在中药重金属	
测定中的应用研究	156
8.1 引言	156
8.2 试验部分	157
8.2.1 试验试剂及仪器	157
8.2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NH}_2@\text{MOF}-5$ 的合成	158
8.3 结果与讨论	158
8.3.1 材料的表征	158
8.3.2 材料对重金属的测定分析	164
8.3.3 样品的测定	170
8.4 本章总结	170
第9章 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF}-8$ 的制备及其在丁香酸分析中的应用	
研究	172
9.1 引言	172
9.2 试验部分	173
9.2.1 试验试剂及仪器	173
9.2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZIF}-8$ 粒子的合成	174
9.3 结果与讨论	175
9.3.1 材料的表征	175
9.3.2 材料对丁香酸的测定分析	180
9.3.3 样品的测定	185

9.4 本章总结	186
第 10 章 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{MOF}-199$ 的制备及其在重金属铅	
分析中的应用研究	188
10.1 引言	188
10.2 试验部分	189
10.2.1 试验试剂及仪器	189
10.2.2 试验方法	190
10.3 结果与讨论	193
10.3.1 材料的表征	193
10.3.2 标准工作曲线的绘制	195
10.3.3 最佳 pH 值的选择	196
10.3.4 材料用量的选择	198
10.3.5 振荡时间的选择	199
10.3.6 饱和吸附量的测定	200
10.3.7 洗脱液的选择	202
10.3.8 实际样品含量的测定	204
10.4 本章总结	205
参考文献	206

第 1 章 绪 论

1.1 磁性纳米材料简介

磁性纳米材料结合了物质的磁效应和纳米效应，不仅具有纳米材料的优点，更因为磁性的特点，使其在作为吸附剂时可以从样品溶液中很容易地被分离出来，有利于材料的再生重复利用。因此，磁性纳米材料是一种潜在的吸附剂。

1.1.1 磁性纳米材料的特性

磁性纳米材料在具有磁性的同时，还具有纳米材料的小尺寸效应、量子尺寸效应等特性。下面简单地介绍一下磁性纳米材料的几种性质。

(1) 超顺磁性 磁性纳米材料所谓的超顺磁性是指材料的磁化性质与原子的顺磁性相似。这是因为材料中的每一个粒子都可以作为一个单独的磁畴，导致磁矩无规则排列而产生的。具有超顺磁性的纳米材料在外加磁场的条件下可以表现出较强的磁性，这对材料在吸附样品物质时，不管是均匀地在溶液中分散还是从样品溶液中分离，都提供了很大的便利。但是，磁性纳米材料在不外加磁场的情况下，并不表现出磁性，这也在一定程度上增加了材料的稳定性，为材料在靶向给药等领域的应用提供了一定的理论基础。

(2) 单磁畴结构 用金相观察的方法, 人们发现磁性材料一般都是由很多晶粒组成的, 每一个晶粒又可分为许多小区域, 在每个小区域内, 原子磁矩相互平行, 这样的小区域叫作磁畴。磁畴内部原子磁矩互相平行排列, 这是交换作用的结果。大块的磁性材料分成许多磁化强度取向各不相同的磁畴, 这是退磁场作用的结果。但是, 随着退磁能的减小, 材料朝着磁畴统一的方向发展, 就形成了单磁畴结构。其实早在 1930 年, Frekel 和 Doffman 就预言了单磁畴粒子的存在。

1.1.2 磁性纳米材料的制备

人们从研究磁性纳米材料开始, 就一直致力于制备出一种分散性好、稳定性高、尺寸和形貌可控的磁性纳米材料。但是, 这也是一个一直困扰着人们的难题。在对磁性纳米材料进行研究的过程中, 研究人员已经找出了许多种制备磁性纳米材料的方法。目前, 制备磁性纳米材料常用的方法有物理法和化学法两大类。这两种方法都致力于制备出一种在环境中有足够的化学稳定性、无毒性、无二次污染、具有高磁化率和超顺磁性的磁性纳米材料。物理法不仅对实验室设备的技术要求高, 而且制备出的纳米粒子质量低, 粒子尺寸分布比较宽。化学法制备出的磁性纳米材料在形状、大小、物相、表面以及微结构等方面均可以达到良好的统一性, 因此受到了科学界的关注。下面对几种制备磁性纳米材料的方法进行简单介绍。

(1) 化学共沉淀法 运用化学共沉淀法制备磁性纳米颗粒的历史悠久。该方法一般是将过量的沉淀剂 (如含 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的试剂) 加入到金属离子溶液中, 经过化学沉淀反应制备出沉淀颗粒, 随后经过一定的处理将沉淀颗粒加工

成磁性纳米颗粒。在生成沉淀的过程中，溶液的酸碱度、温度以及搅拌的速度都会影响颗粒的形貌，甚至需要加入表面活性剂来改变颗粒之间的团聚现象。利用该方法可以制备出 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒：把 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的氯化物溶液按照一定的比例（如 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的物质的量比为 2:3）混合，在一定的温度、pH 值条件下，加入过量的碱性沉淀剂（一般为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 NaOH ），高速搅拌进行沉淀反应，生成氢氧化铁沉淀物，然后经过后处理手段制得一定尺寸的 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒。该方法成本较低，但是由于沉淀生成的速度过快，不好控制粒径，会导致颗粒的粒径较大。

（2）溶剂热法 在高温和高压的环境下（高压反应釜），将难以溶解或者不能溶解的物质变成溶解态，通过控制反应过程中的温度和压力（温度为 $100 \sim 400^\circ\text{C}$ ，压力不低于 105kPa ），使其过饱和而析出晶体，得到纳米尺寸的材料。这是在制备纳米材料时经常使用的一种方法。虽然溶剂热法制备出的纳米材料在形貌和粒径方面可以达到要求，但是由于溶剂热法所要求的试验条件比较严格，这就为该方法工厂化的应用增添了许多障碍。

（3）微乳液法 借助表面活性剂的作用，可以在液相反应体系中为水、油、表面活性剂提供一个微小的空间用作反应的场所。微乳液法所得到的颗粒尺寸与反应单元的空间有直接关系，同时不同的反应单元之间被隔开，这也在很大程度上避免了团聚现象的产生。但是，由于在微乳液法中引入了大量的表面活性剂，不仅增加了反应的成本，为磁性纳米颗粒的分离造成了一定的难度，而且在清洗表面活性剂的过程中甚至会引入新的杂质，也会对环境增加一定的负担，合成率也比较低。这

些问题限制了微乳液法在实际中的利用。

(4) 溶胶-凝胶法 将制备金属化合物所需的原料均匀混合在液相体系中, 然后通过特定的化学反应, 形成稳定均一的溶胶体系, 在溶胶体系转变成凝胶体系之后, 处理所得到的凝胶即可制备出具有纳米尺寸的材料。该方法看似简单, 却具有广阔的科学前景和一定的工业应用性。因为溶胶反应是在液相中进行的, 所以用该方法生产出的纳米材料是均匀一致的, 并且反应可以大规模地进行。该方法是一种制备有机-无机聚合物及其他混合物通用的方法。但是, 该方法使用的原料一般为有机物, 毒性比较大。

通过对上述各种制备方法的介绍我们可以知道, 在实际的生产过程中这几种方法各有优劣, 我们可以根据自己所需来选择制备的方法和路线, 以制备出最适合的磁性纳米材料。

1.1.3 磁性纳米材料的应用

磁性纳米粒子及其复合物不仅具有超顺磁性、比表面积大、粒径小、吸附能力强等优点, 而且可以经过修饰使其具有独特的功能性。这些性能使其有望成为高效、快捷、无毒、可循环的新型材料, 并且在污染物的去除、生物医学方面以及社会生活各方面均可得到重要的应用。

(1) 在污染物去除方面的应用 磁性纳米材料在污染物去除方面的应用主要是作为吸附剂来吸附污染物(如重金属离子和有机污染物等)。大的比表面积使得磁性纳米材料具有巨大的吸附容量, 同时力学性能稳定的磁性纳米材料在吸附的过程中可以保持稳定的形貌结构。经过修饰的磁性纳米材料在处理污染物的过程中可以有选择性地吸附污染物中的重金属离子, 从而避免二次污染的产生。另外, 在外磁性的作用下, 磁性纳

米材料可以很容易地从溶液基质中分离出来，这就为吸附剂的再次利用提供了可能。

(2) 在生物医学领域的应用 近些年，随着生物医学的快速发展，现有的材料已经解决不了某些医学问题，而磁性纳米材料出现后解决了医学中的很多难题，在生物医学领域得到了重要的应用，比如磁性纳米材料被用于各种生物大分子的分离与纯化、用作靶向药物载体、用于磁共振成像等领域。磁性生物分离技术通过外加磁性的作用分离出目标细胞，可用于各种蛋白质的分离和纯化；磁性靶向给药是通过磁性纳米材料携带目标药物制成药物载体，通过磁性作用定向输送到生病的部位，然后释放药物的治疗方法，可以大大避免对正常细胞的伤害；磁共振成像（MRI）技术作为一种新的诊断方法，主要用于检测组织的病变，将磁性纳米颗粒注入生物体内之后可以增大被检测组织的核磁共振信号强度，提高对比度，从而尽早地确定该部分组织是否发生病变。

1.2 石墨烯简介

碳元素是被科学界最早发现的元素之一。碳材料广泛地存在并应用于人们的日常生活，在人们的生产生活及发展过程中起到了不可替代的作用。碳元素有许多同素异形体，如金刚石、石墨、碳纳米管等。石墨烯是碳原子以 sp^2 杂化轨道紧密相连的单片层二维蜂巢状晶体。它的出现已经彻底改变了科学在纳米科学和凝聚态物理领域的研究。由于其优异的电学、物理和化学性质，预计其可能在许多其他先进的技术方面替代硅电子产品的应用。石墨烯具有许多奇特的物理化学特性，不仅在理论研究方面给人们提供独特的视角，而且其独特的结构和优异的性能还有可能为人们在其他的领域带来财富，为未来的

经济、社会发展开拓一条全新的道路。从现在的研究方向来看,石墨烯在单分子探测器、集成电路、场效应晶体管等量子器件、功能性复合材料、储能材料、催化剂载体等方面有广泛的应用前景。

1.2.1 石墨烯和氧化石墨烯的结构

石墨烯是一种由碳原子按照蜂巢状晶体紧密堆积成的具有二维结构的新型纳米材料。从微观角度来看,石墨烯是一种类似纸张薄层的单分子石墨烯片,其结构类似于单原子层的石墨。其中,碳原子以 sp^2 杂化形式与其他碳原子相连,形成类似苯的六元环结构(见图 1-1),每个碳原子都提供一个电子,从而组成一个超大的 π 键。石墨烯是目前发现的最薄的二维纳米材料,仅为单原子厚度,为 0.35nm 。

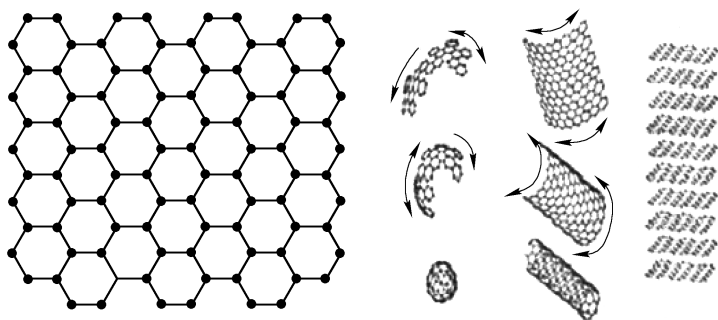


图 1-1 石墨烯结构示意图

我们可以把石墨烯看成其他碳的同素异形体的基本元素。可以将石墨烯想象为一张纸,那么富勒烯 C_{60} 这样的球体就是