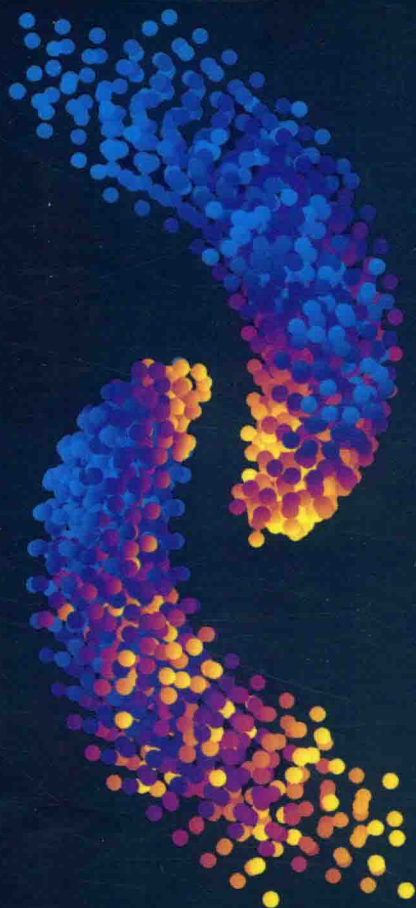


# 复合纳米粒子的 制备与光电性能研究

FUHE NAMI LIZI DE  
ZHIBEI YU GUANGDIANXINGNENG YANJIU

王超宇 著



化学工业出版社

# 复合纳米粒子的 制备与光电性能研究

FUHE NAMI LIZI DE  
ZHIBEI YU GUANGDIANXINGNENG YANJIU

王超宇 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书对复合纳米粒子的制备和性能研究进行了介绍。首先,设计了两种复合纳米粒子用作光子晶体材料,分别是二氧化硅/聚苯乙烯核壳结构纳米粒子和四氧化三铁/二氧化硅/聚苯乙烯核层壳结构纳米粒子。通过调整工艺参数,制备在一定范围内粒径大小可控、粒径分布均匀、核(层)壳比例可控的复合纳米粒子。采用垂直自组装的方法将其组装成光子晶体。自编平面波展开法程序,用理论指导实验。其次,还合成了阳离子型白色电泳粒子(二氧化钛/二氧化硅/聚合物核层壳结构纳米粒子)和阳离子型红色电泳粒子(三氧化二铁/二氧化硅/聚合物核层壳结构纳米粒子),研究白色电泳粒子和红色电泳粒子的分散、电泳粒子的适宜结构及粒径大小。

本书适合从事核壳复合纳米粒子研究的科研工作者、工程技术人员阅读参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

复合纳米粒子的制备与光电性能研究/王超宇著.  
北京:化学工业出版社,2018.8

ISBN 978-7-122-32963-9

I. ①复… II. ①王… III. ①纳米材料-复合材料-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第199432号

责任编辑:提岩  
责任校对:王静

文字编辑:孙凤英  
装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)  
印 装:中煤(北京)印务有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张8½ 字数150千字 2018年10月北京第1版第1次印刷



购书咨询:010-64518888

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:48.00元

版权所有 违者必究

近年来,随着材料学、高分子化学等学科的发展,纳米材料受到人们越来越多的重视。由于体积效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应的存在,使得纳米尺寸的材料会表现出与常规尺寸材料不同的特性。这些特性使得纳米材料可以在很多领域得到应用。在众多不同形状的纳米材料中,纳米粒子由于其能够成球形、易于组装成所需的形状和厚度,吸引了众多研究人员的目光。而且随着化学和物理合成方法的迅速发展,许多结构复杂的复合纳米粒子得到开发。研究表明,通过选用适宜的内核和外壳材料,能够调整纳米粒子的光学、反应性、磁性等属性,因此,复合纳米粒子在生物、化学、物理、工程等领域有更广泛的应用前景。

1987年,Yablonovitch和John提出光子晶体的概念。光子晶体是由具有不同折射率的天然或人工材料在空间周期性排列组成的一种新型的光学介质。制备光子晶体的材料主要有三类:半导体材料、介质材料和有机聚合物材料。在光子晶体的研究领域,通过自组装单分散胶体颗粒的方式取得了一定的成果,但也存在着明显的不足。由于材料制备工艺的限制,高折射率的单分散颗粒(如二氧化钛)很难制备,而复合纳米粒子可以克服这一问题。在单分散性较好的二氧化硅或是聚苯乙烯颗粒表层包覆一层或两层高折射率的材料,一方面避免了制备技术的不足,另一方面内核和外壳材料又改变了单一材料的光学性能。因此复合纳米粒子广泛应用在光子晶体研究领域之中。

复合粒子在显示器件中也具有很好的应用前景。电泳粒子是电子墨水型电泳显示器件中的重要组成物质。为了达到理想的显示效果,电泳粒子必须具有以下特点:①较小的密度;②较好的光学性质;③较好的化学稳定性;④良好的热稳定性;⑤粒子表面带电量足够大;⑥粒径适中;⑦粒子状态稳定不聚集或不团聚。无机纳米粒子具有优异的光学性能、较好的化学稳定性和良好的热稳定性,可以满足电泳粒子的性能要求。但无机纳米粒子表面电荷密度较小、密度偏大且在油相中分散性不好,因此需要对其进行聚合物改性、包覆,以改善表面电荷密度、分散性和光学性能。

因此,本书对复合纳米粒子的制备和性能研究进行了介绍。首先,设计了两种复合纳米粒子用作光子晶体材料,分别是二氧化硅/聚苯乙烯核壳结构纳米粒子( $\text{SiO}_2/\text{PS NPs}$ )和四氧化三铁/二氧化硅/聚苯乙烯核层壳结构纳米粒子( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PS NPs}$ )。通过调整工艺参数,制备在一定范围内粒径大小可控、粒径分布均匀、核(层)壳比例可控的复合纳米粒子。采用垂直自组装的方法将其组装成光子晶体。自编平面波展开法程序,用

理论指导实验。其次,还合成了阳离子型白色电泳粒子(二氧化钛/二氧化硅/聚合物核层壳结构纳米粒子,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-CH NPs}$ )和阳离子型红色电泳粒子(三氧化二铁/二氧化硅/聚合物核层壳结构纳米粒子,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-CH NPs}$ ),研究白色电泳粒子和红色电泳粒子的分散、电泳粒子的适宜结构及粒径大小。

本书由牡丹江师范学院王超宇著,牡丹江师范学院徐晓雨参与了部分工作。书中引用了部分书刊的资料、文献,在此向所引用参考文献的作者致以谢意!由于水平所限,书中不足之处在所难免,敬请广大读者批评指正!

王超宇  
2018年6月

# Contents

## 目录

## 第 1 章 绪论 001

### 1.1 复合纳米粒子概述 / 001

### 1.2 制备复合纳米粒子的材料 / 002

#### 1.2.1 无机物 / 002

#### 1.2.2 有机聚合物 / 003

### 1.3 复合纳米粒子的制备方法 / 003

#### 1.3.1 无机纳米粒子的制备 / 004

#### 1.3.2 有机纳米粒子的制备 / 007

### 1.4 纳米粒子的表面改性、包覆 / 009

#### 1.4.1 化学改性法 / 009

#### 1.4.2 接枝聚合法 / 010

#### 1.4.3 配体交换法 / 013

#### 1.4.4 其他表面改性方法 / 015

### 1.5 复合纳米粒子的表征 / 015

#### 1.5.1 显微镜分析 / 016

#### 1.5.2 光谱分析 / 019

#### 1.5.3 散射分析 / 020

#### 1.5.4 热重分析 / 021

### 1.6 材料性质的改变 / 021

#### 1.6.1 粒子稳定性的提高 / 022

#### 1.6.2 光学性质的改变 / 022

#### 1.6.3 电学性质的改变 / 022

### 1.7 复合纳米粒子的应用 / 023

#### 1.7.1 光子晶体 / 023

#### 1.7.2 电泳粒子 / 026

1.7.3 催化、电子和其他应用 / 027

1.8 研究意义及内容 / 028

## 第2章

### 光子晶体材料核壳结构的 $\text{SiO}_2/\text{PS}$ NPs 的制备与表征

030

2.1 引言 / 030

2.2 实验部分 / 031

2.2.1 实验试剂及仪器 / 031

2.2.2 光子晶体材料  $\text{SiO}_2/\text{PS}$  NPs 的制备 / 032

2.2.3 光子晶体材料  $\text{SiO}_2/\text{PS}$  NPs 的表征 / 032

2.3 结果与讨论 / 033

2.3.1 光子晶体材料  $\text{SiO}_2/\text{PS}$  NPs 的制备过程 / 033

2.3.2  $\text{SiO}_2$  NPs 的制备 / 033

2.3.3 C=C 双键修饰的  $\text{SiO}_2$  NPs 的制备 / 037

2.3.4  $\text{SiO}_2/\text{PS}$  NPs 的制备工艺讨论 / 040

2.3.5 光子晶体材料  $\text{SiO}_2/\text{PS}$  NPs 的结构、性能表征 / 043

2.4 本章结论 / 047

## 第3章

### 光子晶体材料核层壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PS}$ NPs 的制备与表征

049

3.1 引言 / 049

3.2 实验部分 / 050

3.2.1 实验试剂及仪器 / 050

3.2.2 光子晶体材料核层壳  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PS}$  NPs 的制备 / 051

3.2.3 光子晶体材料核层壳  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PS}$  NPs 的表征 / 052

3.3 结果与讨论 / 053

3.3.1 光子晶体材料  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PS}$  NPs 的制备过程 / 053

3.3.2  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs 的制备 / 053

3.3.3  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  NPs 的制备 / 059

3.3.4 光子晶体材料  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PS}$  NPs 的结构、性能表征 / 060

### 3.4 本章结论 / 066

## 第4章

### 光子晶体的制备和平面波展开法程序的运算

067

#### 4.1 引言 / 067

#### 4.2 实验部分 / 068

##### 4.2.1 实验试剂及仪器 / 068

##### 4.2.2 垂直自组装制备光子晶体膜 / 069

##### 4.2.3 平面波展开法程序编制原理 / 069

##### 4.2.4 光子晶体的表征 / 070

#### 4.3 结果与讨论 / 071

##### 4.3.1 光子晶体的性能 / 071

##### 4.3.2 光子晶体实验禁带与平面波展开法程序运算结果的对比研究 / 076

#### 4.4 本章结论 / 078

## 第5章

### 白色电泳粒子和红色电泳粒子性能的研究

080

#### 5.1 引言 / 080

#### 5.2 实验部分 / 081

##### 5.2.1 实验试剂及仪器 / 081

##### 5.2.2 二氧化钛/二氧化硅/阳离子聚合物核层壳结构的白色电泳粒子的制备 / 082

##### 5.2.3 三氧化二铁/二氧化硅/阳离子聚合物核层壳结构的红色电泳粒子的制备 / 084

##### 5.2.4 电泳分散液的制备 / 086

##### 5.2.5 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-CH NPs}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-CH NPs}$ 的表征 / 086

#### 5.3 结果与讨论 / 087

##### 5.3.1 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-CH NPs}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-CH NPs}$ 的合成 / 087

##### 5.3.2 电泳粒子的分散性研究 / 089

##### 5.3.3 电泳粒子的 Zeta 电位的研究 / 091

##### 5.3.4 电泳粒子的适宜结构及粒径大小分析 / 092

#### 5.4 本章结论 / 097



# 第1章 绪论

## 1.1

### 复合纳米粒子概述

纳米粒子是一种新的物质状态，它是在物质和原子或分子结构之间架起的桥梁。大块基体材料不论尺寸大小，都具有恒定的物理性质。然而纳米粒子的尺寸大小对纳米粒子物理性质的影响却非常大。一般来说，因大小带来的材料物理特性改变的尺寸大多是纳米级的。此外，电子杂化或电荷转移会导致纳米粒子产生量子效应，这些量子效应往往会使元素具有“特殊”的性质。最近几年，化学和物理合成方法的进步非常迅速，这些进步可以让人们合成二元或更复杂结构的纳米粒子。人们还可以从化学计量学、排序、形状等方面对复杂结构的纳米粒子进行调控。目前复杂的纳米粒子材料已广泛应用于生物学<sup>[1]</sup>、力学<sup>[2]</sup>、光学<sup>[3,4]</sup>、磁学<sup>[5]</sup>、化学<sup>[6]</sup>（包括光催化<sup>[7]</sup>）、传感器<sup>[8]</sup>与微电子技术等领域。

在复杂结构的纳米粒子中，核/壳结构<sup>[9]</sup>复合纳米粒子是一类特殊的纳米结构。这种纳米结构按照核壳组成物质的属性不同，可以简单地将此类材料分为以下四类：①无机核无机壳型；②无机核有机壳型；③有机核无机壳型；④有机核有机壳型。

在早期的研究工作中，壳只是用来作为保护核心。在这种情况下，壳作为一个障碍，可以防止外界原子或者离子碰撞无机核，使纳米粒子对环境的变化不敏感<sup>[10]</sup>。这一特点在电化学中得到了很好的证明，例如在燃料电池和蓄电池的应用<sup>[11]</sup>。此外壳还可以防止核表面的电子陷阱态的钝化。对于应用于半导体领域的核/壳结构复合纳米粒子而言，选择适宜的

壳体材料可以增强荧光量子效率。在催化领域,核/壳结构复合纳米粒子的外壳一般选用贵金属行使催化作用,而惰性材料的核心只是起支撑作用。核/壳结构复合粒子也被用于固态反应冶金,由于复合粒子的应用粉尘的变化可以使用“尺寸聚焦”的方法,进而可以控制狭小粒度分布的粉尘粒子沉淀下来<sup>[12]</sup>。最近的研究表明,通过选用适宜的内核和外壳材料能够调节整体的属性(光学的、反应性、磁性的)。通过光谱的观察,人们知道其效果远大于单独使用这些材料<sup>[13]</sup>。核/壳结构复合纳米粒子在生物、化学、物理、工程等领域有广泛的应用。

## 1.2

### 制备复合纳米粒子的材料

许多种化学物质可用来制备核/壳复合纳米粒子,由其制备的核/壳复合纳米粒子具有独一无二的用途。这些化学物质可分为两大类:小粒径的无机物和具有长链和大分子量的有机聚合物。其中每种物质都拥有不同的化学结构和物理性质。

#### 1.2.1 无机物

目前核/壳复合纳米粒子大多选择纳米尺寸的金属氧化物。这些金属元素在元素周期表中的位置较固定且拥有固有的结构,因此它们可以为复合纳米粒子提供优良的性质,优良的性质保障了复合纳米粒子应用于更广泛的领域。由于尺寸的原因,当这些金属氧化物是纳米尺寸的时候,其表现出的性质与大尺寸的同类物质截然不同。纳米尺寸的金属氧化物具有新奇的物理和化学性质。由于体积效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应的存在,使得纳米尺寸的金属氧化物具有多种多样的应用。

$\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  等均被报道用于制备复合纳米粒子。Darinka Primc 等采用共沉淀法制备了壳为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的复合纳米粒子<sup>[14]</sup>。L. Zhang 等采用一步法制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$  磁性复合纳米粒子<sup>[15]</sup>。Y. Zhang 等用微乳液聚合制备了  $\text{PS}/\text{SiO}_2$  复合纳米粒子<sup>[16]</sup>。R. Raeisi Shahraki 等采用共沉淀法制备了超顺磁性的铁酸锌/壳聚糖复合纳米粒子<sup>[17]</sup>。V. M. Socoliuc 的团队用共沉淀的方法制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OA}$  复合纳米粒子<sup>[18]</sup>。I. V. Kubrakova 等用微波共沉淀的方法制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4/$

OA 复合纳米粒子<sup>[19]</sup>。

上述复合纳米粒子中的无机物既可通过物理方法又可通过化学方法来制得。物理方法通常是指气相沉积法，化学方法一般使用稳定剂阻止金属离子还原成原子，稳定剂还可控制原子聚集。化学方法比物理方法复杂得多。但化学方法比物理方法更高效<sup>[20]</sup>。在复合纳米粒子中加入无机物，可以显著改善复合纳米粒子的机械强度、热稳定性等性能。无机纳米粒子可以用仪器分散于表面活性剂溶液中，还可以用改性剂对其表面使用特定功能基团进行改性，改性后的无机纳米粒子能作为核进一步和单体反应制备核/壳复合纳米粒子。

### 1.2.2 有机聚合物

核/壳复合纳米粒子中的有机聚合物通常是某种单体通过聚合反应得到的产物。K. Zhang 的团队制备了  $\text{SiO}_2/\text{PMMA}$  复合纳米粒子及其中空微球<sup>[21]</sup>，Y. Sheng 等制备了  $\text{CaCO}_3/\text{PS}$  复合纳米粒子<sup>[22]</sup>。文献报道较多的有机聚合物还有聚丙烯酸酯、聚氨酯、聚丙烯、丙烯酸聚氨酯、多吡咯、聚 2-羟基乙基甲基丙烯酸等。合成此类有机聚合物的方法有均聚、共聚、嵌段共聚、接枝聚合。研究人员对于聚合方法的研究非常充分，这些研究足以满足核/壳复合纳米粒子的大规模应用。

有机聚合物材料具有优良的光学性能、较好的伸缩性和韧性，它们可以为无机材料提供载体环境，并且能够改善无机材料的脆性、分散性和稳定性<sup>[23]</sup>。

## 1.3

### 复合纳米粒子的制备方法

制备纳米材料的方法大致可分为两类：“自上向底”法和“自底向上”法。“自上向底”法通常采用传统工具来切割、研磨，将形状材料制成所需的形状。其中最常用的技术是光刻技术（例如紫外，电子或离子束，扫描探针等）、激光束加工和机械加工。而“自底向上”法则利用分子的化学性质使其自组装成一些有用的形状。最常见的“自底向上”法是化学合成、化学气相沉积、激光诱导组装、自组装、胶体聚集、薄膜沉积与生长等。“自底向上”法可以制备更小尺寸的颗粒。与“自上向底”法相比，

“自底向上”法具有精度高、过程完全可控和能量损失小等优势，所以“自底向上”法未来将更具成本优势。对于核/壳复合纳米粒子的制备而言，由于在粒子的形成过程中要求对壳材料的均匀包覆进行控制，因此“自底向上”法已被证明更适合。也可以将两种方法结合起来加以利用，如由“自上向底”法合成核纳米粒子，用“自底向上”法进行壳材料的包覆，以确保壳厚度的均匀和精确。

核/壳复合纳米粒子的制备大多采用两步法，即第一步制备核纳米粒子，第二步制备壳。根据核纳米粒子的获得方式，核/壳复合纳米粒子的制备可分为两种方法：①首先制备核纳米粒子，然后分离纯化并用改性剂对其改性，最后包覆壳材料<sup>[24]</sup>；②首先原位制备核纳米粒子，然后包覆壳材料<sup>[25,26]</sup>。第一种方法单独制备核纳米粒子，后经连续洗涤、干燥，再用表面改性剂对其改性，最后包覆壳材料。第二种方法是在生长抑制剂或表面改性剂存在的情况下制备核纳米粒子，核纳米粒子制备完成后，再加入制备壳的材料，在原位生成壳纳米粒子<sup>[27]</sup>。因此壳材料选择性地沉积在被改性的核表面。第一种方法的优点是由其制备的核纳米粒子比较纯净，没有不纯的物质沉积在核表面。而原位制备方法的最大问题就是一些反应的中间产物有可能被捕集在核和壳层之间。

### 1.3.1 无机纳米粒子的制备

根据转换模式的不同，金属氧化物的制备可分为两类：①气-固转换法；②液-固转换法<sup>[28]</sup>。在气-固转换法中，化学气相沉积（CVD）和脉冲激光沉积（PLD）是最常见的技术。通常，液-固转换法是比较常见的制备方法。在不同的液-固转换法中，溶胶-凝胶法（Sol-Gel）和共沉淀法比较常用。硅和钛氧化物一般用溶胶-凝胶法制备。对于那些只能在碱性条件下由氢氧化物沉淀得到的金属氧化物主要采用共沉淀技术来制备。

#### 1.3.1.1 Sol-Gel 法

Sol-Gel 法是一个湿化学方法，它在材料研究中被广泛使用，特别是金属氧化物纳米粒子的合成。其过程是一个两步骤的组合。水解和适宜的分子前体的缩聚反应（通常是金属醇盐或氯化物），缩聚反应可以形成固相网络。

Sol-Gel 法的发现可以追溯到 18 世纪 80 年代中期，Werner Stober 在

1968年对其进行了改进。Sol-Gel法可以分为三种不同的方法：①胶体粉末溶液的凝胶化；②水解和金属醇盐的缩聚反应或金属盐前体对凝胶的干燥；③水解和金属醇盐的缩聚反应，然后在环境条件下老化和干燥<sup>[29]</sup>。水相溶胶凝胶反应是一个复杂的过程，主要是因为高反应活性的金属氧化物前体和水作为配体和溶剂的双重作用。三种反应（水解、缩合、聚集）几乎同时发生。这些反应也很难单独控制。在实验条件下，轻微的变化就足以改变粒子的形态。此外，合成的金属氧化物通常是无定形的，在任何附加的退火步骤中难以完全控制结晶过程。虽然在大尺寸的金属氧化物的制备中，所有参数可以被很好地控制，但采用溶胶-凝胶法合成纳米粒子却面临巨大的挑战。因此，为了克服这些问题，研究人员正试图把水相体系转变为非水相体系。在非水相体系中，排除水作为连续相可以把水相体系的局限性减小到最小。水不仅作为金属氧化物的供氧剂，而且还能强烈地影响纳米粒子的大小、形状、表面和组装特性。在特定的情况下，水还能影响组成和晶体结构。2007年Niederberger解释了非水相体系的溶胶-凝胶法的机理<sup>[30]</sup>。T. Matsumoto等制备了 $\text{TiO}_2/\text{Au}$ 复合纳米粒子<sup>[31]</sup>。K. A. Petrovykh的团队合成了 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4/\text{Mn}$ 复合纳米粒子<sup>[32]</sup>。T. T. Liu的研究组制备了 $\text{ZnO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 复合纳米粒子<sup>[33]</sup>。F. Majid的研究组<sup>[34]</sup>和B. Qin的研究组<sup>[35]</sup>分别制备了 $\text{BiFeO}_3$ 纳米粒子。上述纳米粒子的制备均使用了非水相体系的溶胶-凝胶法。

### 1.3.1.2 共沉淀法

沉淀反应是一种最常见的反应类型，它可用于制备各种纳米粒子。在沉淀反应中，两个或多个水溶性盐相互作用，形成至少一个不溶于水的盐，这种盐从介质中析出。沉淀化合物的溶解度是沉淀反应中最重要的因素。当反应完成后，该产物首先在液相中形成。当产物的浓度大于该化合物在反应介质中的溶解度时，粒子就可以形成。

共沉淀法包括三个单独的步骤，且三步连续发生：①成核；②核生长；③粒子成团。然而在此过程中可能有不同类型的反应发生，如酸碱沉淀反应和氧化还原反应。反应均发生在液相中，但粒子的形成却在固相中进行。因此它也被认为是结晶反应。反应与几种能量密切关联。第一步液相反应取决于反应的活化能。低活化能的反应比高活化能的速率更快。这一反应完成后，由几个原子组成的晶胚就在液相中产生。当晶胚逐渐增大

至临界半径（这时晶胚可以被称为核）时，液相将被转换为固相。当固体粒子在体相中形成时，一个新的固液界面就出现了，固液界面具有与粒子半径的平方成正比的表面能。由于固体的形成，在考虑体积能量情况下，能量增加值与粒子半径的立方成正比。这两种能量在本质上是対立的。总能量的变化主要是这两者的贡献。但其他一些因素，如介质中粒子的运动、晶体能量的缺陷、静电能的贡献等也对系统的整体能量变化产生了一定的影响<sup>[36]</sup>。如果粒子材料的溶解度很低，成核的速度就会非常快。在这种情况下，核的增长率将由整体反应速率控制。在核的生长过程中，反应后晶胚逐渐形成并从连续相扩散到核表面。核的最终增长速度既取决于反应速率又取决于分子从连续相到核表面的扩散，但分子从连续相到核表面的扩散影响相对较小。最后一步是粒子成团。在此步反应中，小尺寸颗粒转化为更大尺寸的颗粒。尺寸的改变可以减少特定的固液界面面积，从而降低系统的总能量。

Q. He 等使用共沉淀法制备核/壳复合纳米粒子  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ <sup>[37]</sup>。在制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  时，用水合氯化亚铁 ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 和氯化铁 ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 作为反应物。在制备  $\text{TiO}_2$  时，用硫酸钛  $[\text{Ti}(\text{SO}_4)_2]$  作为反应物。用氨水 ( $\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 作为氧化铁的沉淀剂。

Gupta 报道了制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的另外一条路线<sup>[38]</sup>。由共沉淀反应制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的示意如图 1-1 所示。

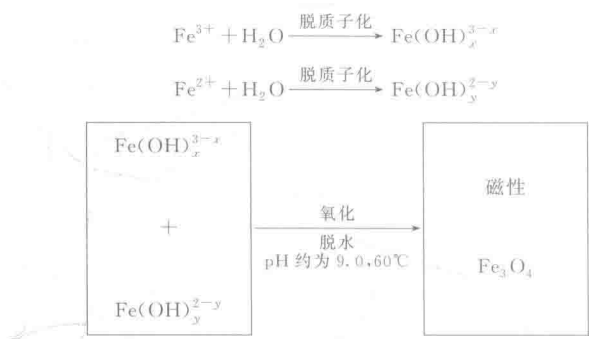


图 1-1 由氯化铁和氯化亚铁混合溶液通过湿化学法生成铁磁纳米粒子机理的示意

同样对其他核/壳复合纳米粒子也可以采用共沉淀法来制备。如  $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$  复合纳米粒子采用  $\text{CaO}$  和  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  作反应物通过共沉淀法来制备<sup>[39]</sup>。核和壳均可在同一介质中生成。具体反应步骤如图 1-2 所示。

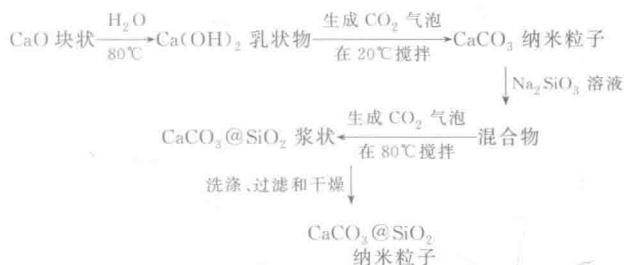


图 1-2 共沉淀法制备  $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$  核壳纳米粒子的反应步骤

使用类似的共沉淀法，人们合成了  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NPs<sup>[40]</sup>、 $\text{ZnO}$  NPs<sup>[41]</sup>、 $\text{CoWO}_4$  NPs<sup>[42]</sup>、 $\text{ZnWO}_4$  NPs<sup>[43]</sup>。

### 1.3.1.3 热分解法

热分解法是另一种制备无机纳米粒子的方法，它使金属复合物的分解并形成金属氧化物。热分解法主要用于制备核/壳复合纳米粒子的核，且全过程都是在有氧气条件下进行的。热分解法的反应通常是吸热反应。这种方法普遍用于过渡金属氧化物的合成。由于价轨道存在空的 d 轨道，在过渡金属和给电子配体之间能形成副键，因此过渡金属可以很容易地形成金属配合物。

在反应中，最初加入的表面活性剂溶液用于稳定金属盐，然后将被表面活性剂稳定的金属盐和具有较高分子量的有机化合物混合。最后在纯氧气的存在下，有机金属复合物在疏水性溶剂中高温分解形成了金属氧化物。当有机金属复合物完全分解后，可通过离心分离出纳米粒子，然后采用合适的溶剂洗涤。这种方法已被用于从 [双(乙酰丙酮)锌(II)]-油胺复合物中合成氧化锌纳米粒子<sup>[44]</sup>，Salavati-Niasari 等使用两种独立的稳定剂（油胺和聚乙二醇）由水合硝酸氧锆  $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$  合成了氧化锆纳米粒子<sup>[45]</sup>。M. Salavati-Niasari 等从草酸钴中合成了氧化钴纳米粒子<sup>[46]</sup>。H. Zeng 等在高温下从三乙酰丙酮铁  $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$  纳米粒子、1,2-二羟基十六烷、油酸和油胺中合成了铁的氧化物 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 纳米粒子<sup>[47]</sup>。

### 1.3.2 有机纳米粒子的制备

大部分有机纳米粒子的材料都是聚合物。聚合反应是制备有机核或壳时应用最广泛的方法<sup>[48~53]</sup>。聚合反应通常是加成或逐步聚合。

在聚合过程中,单体分子被加入三维网络中,在适当的引发剂和适宜的反应条件下进行聚合。因此,根据相态的不同,聚合过程也可以分为不同的类型:①本体聚合;②溶液聚合;③悬浮聚合;④乳液聚合。

通常采用溶液聚合法合成有机聚合物核,然后将有机聚合物核作为模板放入反应介质中,为后续核/壳纳米粒子的合成作准备。在有机或无机核上包覆聚合物壳通常是在原位进行。在包覆壳层前,必须对核进行处理以增强壳层的附着力。通常有机核采用聚合电解质改性,而无机核用表面改性剂(表面活性剂)改性。然后聚合反应(本体或乳液聚合)在核表面上发生。

用亲水性聚合物包覆无机粒子可以提高无机粒子的稳定性和生物相容性。亲水性引发剂可以用于聚合过程,也可以作为表面改性剂使用。对于不同的聚合过程而言,亲水性无机化合物和疏水性化合物均可用作引发剂<sup>[54]</sup>。Peña等用自由基聚合合成了二氧化钛/聚合物复合纳米粒子<sup>[55]</sup>。他们用0.5%过氧化苯甲酰作为二氧化钛核的表面改性剂,在丙烯酸中包覆了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)壳。他们还使用了另外一种引发剂。Dresco等讨论了采用不同的微乳液法合成磁铁核( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )。他们认为包覆亲水性聚合物壳层可以采用无机物(过硫酸钾)又可以采用有机物(偶氮二异丁腈)作引发剂。除了采用化学引发剂引发外,光波也可被用于引发有机聚合物的合成<sup>[56,57]</sup>。

在水相中合成有机核或壳经常使用本体聚合。在这种方法中,无论是单体还是聚合物都只能存在于液相中。这种方法的主要缺点是即使在高温下也只能进行液相反应。溶液聚合法是另外一种常用的聚合方法。溶液聚合法的缺点是需要除去溶剂才能分离出纯净的固体聚合物。而对于悬浮聚合而言,单体在介质中必须是可溶的,且该反应只能发生在液滴中,使用保护剂、不断激烈的搅拌才能保持液滴的悬浮状态。乳液聚合是一种在工业生产中应用广泛的技术。在使用其聚合前,需要用表面活性剂(通常为溶液质量的10%~12%)把单体分散在水中,形成乳状液。乳液聚合的主要优点是不用连续搅拌就能形成稳定的悬浮液,传热效率高。与溶液或悬浮聚合相比,乳液聚合的黏度变化也较低。对于乳液聚合而言,乳液聚合最重要的任务是选用合适的表面活性剂以形成稳定的单体和水乳液。乳液聚合最大的问题就是在反应结束后很难完全除掉表面活性剂。目前乳液聚合被广泛用于有机核<sup>[58~62]</sup>或壳<sup>[63~65]</sup>的合成。