

单分散纳米微粒制备方法研究进展

陈毓敏 何旭敏 蓝伟光 夏海平*

(厦门大学化学化工学院材料科学与工程系 厦门 361005)

摘要 单分散纳米微粒既可以在严格控制的条件下直接制备,也可以通过对多分散纳米微粒体系进行分级分离获得。本文在总结近年来国内外单分散纳米微粒的研究工作的基础上,介绍了直接制备和分级分离这两种获得单分散纳米微粒的方法。

关键词 纳米微粒 单分散 制备 分级 分离

Recent Development on the Preparation of Monodisperse Nanoparticles

Chen Yumin, He Xumin, Lan Weiguang, Xia Haiping*

(Department of Materials Science and Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Monodisperse nanoparticles can be obtained either by precisely controlled preparation, or through fractionating and separating of polydisperse nanoparticles. This paper provides information on monodisperse nanoparticles preparation by reviewing recent research works.

Key words Nanoparticles, Monodisperse, Preparation, Fractionation, Separation

纳米微粒因其极小的尺寸而呈现出显著不同于体相材料的特殊性质,在光、电、催化、机械、磁等领域具有广阔的应用前景。纳米微粒的性质强烈地依赖其尺寸、形态和结构。纳米微粒的尺寸一直是表征纳米微粒的最重要的物理量之一。对纳米微粒尺寸及其分布的有效控制一直是普遍关注的热点。获得单分散的纳米微粒,便于研究纳米微粒的性质。人们期待通过对纳米微粒表面效应、体积效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等独特性质的更为本质的研究,更好地弄清其结构、性能和应用之间的关系。因而,获得单分散纳米微粒,是开展基础研究和应用研究的前提。许多研究小组通过严格控制条件的直接制备或通过对多分散纳米微粒体系分级分离,在获得单分散组分纳米微粒方面进行了成功的尝试。本文将综述近几年来国内外在这两方面的一些研究成果。

1 单分散纳米微粒的直接制备

过去,一直把超微粒子的制备方法分为物理方法和化学方法。液相法和气相法中的大部分制备方法被归为化学方法,机械粉碎法被划为物理方法。但是有些气相法的制备过程并没有化学反应发生,而有些固相法则涉及到固-固相之间的反应。因而,关于纳米微粒的直接制备方法本文不沿用这种传统的分类方法。依据其物料状态,主要将其分为固相法、液相法和气相法。在纳米微粒

陈毓敏 女,24岁,硕士生,现从事纳米材料的分离与纯化研究。 * 联系人
福建省科技重点项目(2000-I-015)和福建省青年科技人才创新项目(2001J056)
2002-06-27 收稿,2003-01-20 修回

的制备方法已日趋成熟的今天,将微粒的尺寸控制在 100nm 以下已不再是难题。如何在传统的制备方法基础上严格控制制备条件或进一步改进传统方法,或是发展全新的制备方法来制备单分散纳米微粒,将是人们更为关注的热点。制备分散性好、粒度可控的纳米微粒,一直是各种方法追求的目标。在众多方法中,下列方法有望获得单分散纳米微粒。

1.1 固相法

固相法是一种传统的粉化工艺,具有成本低、产量高、制备工艺简单的优点。固相法分为固相机械粉碎法和固相反应法。固相机械粉碎法借用诸如搅拌磨、球磨机、气流磨、塔式粉碎机等多种粉碎机,利用介质和物料之间的相互研磨和冲击的原理,使物料粉碎,常用来制备微米级粒径的粉体颗粒。此法存在能耗大、颗粒粒径分布不均匀、易混入杂质、颗粒外貌不规则等缺点,因而较少用以制备纳米微粒。但是最近, Li 等^[1]在室温下采用固相反应法成功地合成了分散性较好、颗粒均匀的 SiO_2 、 CeO_2 、 SnO_2 等纳米微粒(透射电镜 TEM 证实),并首次对这种在室温下通过固相反应形成纳米微粒的机理进行研究,重新引起了学术界和产业界对固相法的兴趣。

1.2 液相法

液相法是目前实验室和工业生产中较为广泛采用的方法。通常是让溶液中的不同分子或离子进行反应,产生固体产物。产物可以是单组分的沉淀,也可以是多组分的共沉淀。其涉及的反应也是多种多样的,常见的有:复分散反应、水解反应、还原反应、络合反应、聚合反应等。适当控制反应物的浓度、反应温度和搅拌速度,就能使固体产物的颗粒尺寸达到纳米级。液相法具有设备简单、原料易得、产物纯度高、化学组成可准确控制等优点。下面主要介绍沉淀法、水热法、溶胶-凝胶法、化学还原法和微乳液法在单分散纳米微粒制备中的一些研究工作。

1.2.1 沉淀法 沉淀法是液相法制备金属氧化物纳米微粒最早采用的方法。沉淀法基本过程是:可溶性化合物经沉淀或水解作用形成不溶性氢氧化物、水合氧化物或盐类而析出,经过滤、洗涤、煅烧得到纳米微粒粉末。沉淀法又分为均相沉淀法和共沉淀法。张绍岩等^[2]采用均相共沉淀法制备了 ZnO 纳米微粒,TEM 表明 ZnO 纳米微粒粒径均一,平均粒径为 20nm。他们还反应温度、反应浓度、物料配比、反应时间等各种因素对产率和产品粒度的影响进行了系统的研究,得出了最佳的操作条件。

沉淀法工艺简单、成本低、反应时间短、反应温度低,易于实现工业化生产。但是,沉淀物通常为胶状物,水洗、过滤较困难;所制备的纳米微粒易发生团聚,难于制备粒径小的纳米微粒。沉淀剂容易作为杂质混入产物之中。此外,还由于大量金属不容易发生沉淀反应,因而这种方法适用面较窄。

洪中山等^[3]采用凝胶网络共沉淀法制备了 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合氧化物。凝胶网络共沉淀法是一种先将金属离子固定在三维结构的凝胶网络中,然后再进行共沉淀的制备方法。凝胶网络类似于微乳液中的“纳米反应器”,可以防止沉淀物在沉淀过程中的相互聚集和团聚,因而最终形成粒子的大小取决于凝胶网络的大小。在直径为 10nm 数量级尺寸比较均匀的网格中,凝胶网络共沉淀法可制备出化学组成相对均匀的窄分布的纳米微粒。该法是对传统沉淀法的改进,可以通过改变凝胶网络的大小,实现控制产物粒径大小的目的,在粒径控制上优于传统的沉淀法。

1.2.2 水热法 水热法近年来也被尝试用来制备分布较窄的纳米微粒。其化学反应在高温高压的水溶液或蒸气等流体中完成。该法又可分为水热氧化、水热沉淀、水热合成、水热还原、水热分解、水热结晶等几种类型。岳涛等^[4]在水热条件下制备了 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶粒。TEM 表明制备的纳米微粒为球形,分散均匀、大小均一,粒径分布在 10~20nm,与 X 射线衍射(XRD)数据得出的结果(粒径 16nm)相吻合。水热法制备的样品纯度高,分散性好,晶体结构完整且尺寸可控;但

是需要高压装置,操作不方便。

1.2.3 溶胶-凝胶法 溶胶-凝胶法是 20 世纪 60 年代发展起来的一种制备玻璃、陶瓷等无机材料的工艺^[5],后来该法也被成功地用来制备纳米微粒,成为制备纳米微粒最常用的方法之一。其基本原理是将金属醇盐或无机盐类协调水解得到均相溶胶后,加入溶剂、催化剂、螯合剂等使形成无流动性水溶胶,在一定条件下转为均匀凝胶,除去有机物、水、酸根后进行干燥、热处理,最后得到纳米微粒。Sugimoto 等^[6]用溶胶-凝胶法制备了单分散 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒,并在对其尺寸及内部结构控制的研究中发现,通过超细 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶种加入量的控制,可使单分散 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒控制在 $24\text{nm}\sim 30\text{nm}$ 之间的某一特定尺寸。溶胶-凝胶法过程易控制,可在低温下制备纯度高、粒径小且分布窄、化学活性高的单、多组分混合物,特别适于制备非晶态材料。但是采用金属醇盐为原料,致使成本偏高,且由于凝胶化过程缓慢,而延长合成周期。溶胶-凝胶法还必须解决制备过程中的液相反应、干燥和煅烧阶段都可能产生团聚体的问题,加入相应的保护剂、采用冷冻干燥及低温煅烧等措施可减少团聚。

1.2.4 化学还原法 化学还原法通常是从相应金属化合物溶液中还原出金属纳米微粒,也是一种常用的方法。Bonet 等^[7]以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为保护剂、乙二醇为还原剂,由相应的金属化合物制备了 Au、Pt、Pd、Ru、Ir 等金属纳米微粒,其平均粒径小于 10nm 。TEM 表明,化学还原法制备的金属纳米微粒粒径分布较窄。Rataboul 等^[8]第一次在温和条件下,以金属有机化合物 $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]$ 为前驱体,采用该法制备了表面包裹 ZnO 的单分散 Zn 纳米微粒。TEM 表明产物为窄分布、平均粒径 6nm 的球形颗粒。精细控制反应温度、各种反应物初始浓度、加料方式和顺序等反应条件,可控制纳米微粒的粒径。Selvakannan 等^[9]激烈搅拌氯金酸(HAuCl_4)水溶液和十六烷基胺(HDA)的混合物 12h ,使在有机相中生成 Au 纳米微粒。纳米微粒的尺寸可以通过反应物 HAuCl_4 与 HDA 的物料配比来控制,实验发现:不同的物料配比,可产生不同粒径的产物。XRD 实验结果表明,分别采用 $10^{-3}\text{mol/L HAuCl}_4\text{-}10^{-2}\text{mol/L HDA}$ 和 $10^{-3}\text{mol/L HAuCl}_4\text{-}10^{-4}\text{mol/L HDA}$ 两种不同的反应物配比制备 Au 纳米微粒,前者采用较高 HDA 浓度得到的 Au 纳米微粒粒径更小。

1.2.5 微乳液法 微乳液法制备纳米微粒是十几年前开始研究和应用的方法。1982 年 Boutonnet 等^[10]首次用微乳液法制备了单分散 Pt、Pd、Rh 和 Ir 金属纳米微粒,粒径为 $3\sim 5\text{nm}$,标准偏差 $\pm 10\%$,从此该法受到极大的重视。微乳液法的基本原理是:两种互不相溶的溶剂在表面活性剂作用下形成乳液,反应物在胶束中经成核、聚结,热处理后得到纳米微粒。W/O 型微乳液因具有可提供水溶性反应物在其中发生化学反应的特定水核,尤其适合作为这类体系的介质。Qiu 等^[11]在十二烷基硫酸钠(SDS)/异丙醇/环己烷/水的微乳液体系中,以硼氢化钠为还原剂制备了 Cu 纳米微粒。微乳液法除可用来制备金属纳米微粒外,还可用以制备金属氧化物纳米微粒。Masui 等^[12]在微乳液反相胶束里制备了 CeO_2 超细微粒,高分辨电镜(HRTEM)表明,大部分 CeO_2 微粒粒径在 $2\sim 6\text{nm}$ 之间。通过控制溶剂用量、反应物浓度、表面活性剂浓度及适当反应条件,可以容易地获得粒径均匀的纳米微粒。微乳液法制备的纳米微粒粒度可控且粒径较小、分散性好、分布窄、易于实现连续生产操作,与其它化学制备方法相比,具有明显的优势。Pileni 等^[13]利用 W/O 和 O/W 微乳液控制 CdS 半导体纳米微粒的粒径,该研究发现:加入二异辛基磺化琥珀酸酯的钠盐和二异辛基磺化琥珀酸酯的镉盐混合物,有利于单分散颗粒的形成;随着水含量增大,纳米微粒粒径也增大。II~IV 族半导体纳米微粒多用此法制备。但是表面活性剂的存在将影响到纳米微粒的应用,而破乳会导致纳米微粒的团聚,是微乳液法的不足之处。

1.3 气相法

气相法也是一种常用的方法,它是直接利用气体或通过各种方式将物料变成气体,使之在气

体状态下发生物理变化或化学反应,最后经冷却凝聚形成超细固体微粒的方法。气相法的优点是挥发性金属化合物原料易于提纯,生产粉料不需粉碎,生成物纯度高,颗粒分散性好,而且控制气氛可以制备液相法难于制备的金属碳化物、氮化物、硼化物等非氧化物。

1.3.1 气体冷凝法 气体冷凝法的基本原理^[14]是:在惰性气氛下令原材料蒸发,随后,原材料的蒸气原子因在与惰性气体原子的不断碰撞过程中逐渐损失其能量而发生凝聚;控制条件,可形成粒径为几个纳米的微粒。Sanchez-Lopez 等^[15]采用此法制备了 ZnS 超细粉末,TEM 结果表明其平均粒径为 8nm,且大部分微粒粒径都在 7~9nm 这一较窄的分布范围内。气体冷凝法可通过调节气体压力、惰性气体温度、蒸发温度或速率等手段,来控制纳米微粒粒径的大小。但该法仅适用于制备低熔点、成分单一的物质,难于合成金属氧化物、氮化物等高熔点物质的纳米微粒。Ozawa 等^[16]在低压氦气氛中,用激光辐射已抛光的多晶钨,合成了 W 纳米微粒。研究发现,粒径小于 80nm 的 W 微粒的尺寸大小受环境压力的影响。因而可通过严格控制环境压力的大小来获得特定尺寸的单分散 W 纳米微粒。与传统的加热蒸发底物的方法相比,激光的使用减少了因底物与坩埚反应造成的污染。但激光器的效率低,电能消耗较大,难于实现规模化生产。

1.3.2 气溶胶法 气溶胶法与差示迁移率分析仪(Differential Mobility Analyzer, DMA)^[17]联用技术被广泛用于分级和制备单分散气溶胶。原料在高温下被加热产生多分散气溶胶微粒,随载气进入尺寸分级器 DMA。带电气溶胶因其电迁移直径(electric mobility diameter)的不同而在 DMA 中被分成不同的级分。因而可通过控制电场力和气流阻力,获得特定尺寸的单分散微粒。Magnusson 等^[18]用气溶胶技术制备了粒径小于 30nm 的尺寸可控的 Au 微粒,DMA 和 TEM 的分析表明,所制备的纳米微粒尺寸分散性为 20%。Hummes 等^[19]用气溶胶法制备了多分散 Ag 气溶胶,经 DMA 分级后得到窄分布的 Ag 纳米微粒;原子力显微镜(AFM)结果表明其平均粒径为 10nm,且分布较窄,与 DMA 结果吻合较好。

1.3.3 气相沉积法 气相沉积法利用挥发性原料蒸气的化学反应来制备纳米微粒,具有原料精炼容易、产物纯度高、粒子大小可精确控制、无粘结、粒度分布窄等优点。目前,气相沉积法已制备出多种单质、无机化合物和复合材料的超细微粉末。激光诱导化学气相沉积法成功地用于制备 Fe 纳米微粒,其原理是利用原料气体分子对特定波长激光束的吸收而引起其激光光解、激光热解、激光光敏化或激光诱导化学合成等反应,从而在一定条件下使产物的超细粒子空间成核和长大。Otten 等^[20]利用激光离解二茂铁,即通过 Fe-(C₅H₅)键的断裂,冷凝得到 3~100nm 的 Fe 纳米微粒,经 DMA 分级获得较窄分布产物。激光产生的 Fe 纳米微粒呈标准偏差为 2 的正态分布,经 DMA 尺寸选择后的 Fe 纳米微粒标准偏差可减少至 1.14。

1.4 其它方法

有些制备方法涉及到多种物质状态,不能单纯地归为固相法、液相法或气相法中的某一种。下面列举的两个例子,分别以石墨表面和硅酸盐的片层作为“微反应器”,它们同时起到稳定纳米微粒,限制微粒长大的作用,这种方法常用来制备复合材料。Tang 等^[21]制备的 Ag 纳米微粒均匀分散在经修饰的高度定向的热解石墨(highly oriented pyrolytic graphite, HOPG)表面,粒径分布窄,纳米微粒的粒径和数量可以通过控制实验条件的方法来改变。具体操作是:将有序的 4-氨基苯基接枝到新裂开的 HOPG 表面,形成功能性表面作为底材;然后把底材浸渍到 AgNO₃ 溶液中,通过配位作用将 Ag⁺沉积在表面上形成单层;最后用脉冲恒电流法将 Ag⁺还原为 Ag。TEM 分析表明,经一次浸渍还原制得的 Ag 纳米微粒,72%粒径为 3~4nm;经三次浸渍还原制得的 Ag 纳米微粒,75%粒径为 5.5~8.5nm。三次浸渍还原的产物粒径更大,是微粒继续长大的结果。因而可通过控制浸渍还原次数,控制粒径大小。Papp 等^[22]利用插层反应在硅酸盐片层间制备了 Pd 纳米微粒:将前驱体

PdCl_2 吸附在蒙脱土的表面,用胍水合物将 Pd^{2+} 原位还原为 Pd 纳米微粒。层状结构的硅酸盐层间起了“纳米反应器”的作用。也可先形成聚乙烯吡咯烷酮/高岭土复合物(聚合物起到连接固定片层和空间位阻的作用),再进一步使 Pd^{2+} 吸附在其上并还原得到 Pd 纳米微粒。聚合物起到保护剂的作用,这种方法制备的纳米微粒更加稳定。由 TEM 图可以看到, Pd 纳米微粒分散在薄层上,几乎都是 2~4nm 的窄分布的球形微粒。

另外,王雪松等^[23]综合几种制备方法的优点,制备了 MgFeO_4 纳米微粒。他们利用 W/O 型微乳液作为“微反应器”,并用沉淀法制备 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$ 复合氢氧化物,再使氢氧化物进行高温固相反应,晶化制得 MgFeO_4 纳米微粒。TEM 表明其粒径较均匀,一般在 20~30nm 之间,与 XRD 所测的平均粒径相符。这一研究工作,为科研工作者提供了新的思路:不仅可以对传统制备方法进行改进或发展全新的制备方法,也可以综合利用多种方法来制备单分散纳米微粒。

2 多分散纳米微粒的分级分离法

严格控制反应条件的制备是获得颗粒分布窄、接近单分散纳米微粒的一种途径。在传统的制备方法中寻求合适的条件或者寻求新的制备方法,以制备特定尺寸的单分散纳米微粒,一直是化学家、物理学家、材料学家不懈的追求。另一条高效获得单分散纳米微粒的途径就是对多分散体系进行分级分离。后者对制备条件的控制相对宽松,操作也相对简单,更易于实现工业化生产。严格地讲,每一步分离只能得到两个不同的组分,而一次连续操作的分级就可得到多个不同级分。分级分离的工作目前进行的较少,本文就几种比较成熟的方法作较详细的介绍。

2.1 排阻色谱法

排阻色谱(又称凝胶色谱、分子筛色谱、分子排阻色谱)是依据组分分子体积(流体力学体积)大小而进行分离的。通常采用具有一定孔径分布的多孔性惰性物质作为柱填料。柱填料与流动相平衡后,孔内充满着流动相。当样品溶液随流动相流过色谱柱时,径度比填料最大孔径还大的样品分子因不能扩散进入填料孔内,完全被排阻在填料之外,因此首先随流动相直接流出色谱;比填料最小孔径还小的分子可以扩散进入填料的所有孔内,最后流出色谱柱;中等大小的分子可以进入填料的部分空孔内,流出色谱柱的顺序居中。

Sivamohan 等^[24]用乳液法制备的 CdS 纳米微粒,用液相色谱处理油相,洗脱得到三个组分再分别用排阻色谱处理。选用的排阻色谱柱,以孔径为 5 μm 的多孔性高交联度苯乙烯-二乙烯苯共聚物为填充物,甲苯为流动相。不同组分经排阻色谱处理时,保留时间明显的不同,表明用排阻色谱分级纳米微粒是可能的。

排阻色谱分级纳米微粒是一种较普遍使用的方法。但由于固定相大的表面积和纳米微粒高的表面活性,使纳米微粒不可避免地吸附在固定相表面而难于完成洗脱。毛细管电泳技术虽可减少这种吸附,但样品难于收集。Wei 等^[25]在排阻色谱的洗脱剂中加入表面活性剂,分离出不同尺寸的纳米微粒;研究了不同十二烷基硫酸钠(SDS)浓度对平均粒径为 5.3nm 和 38.3nm 的金微粒分离的影响,较好地解决了吸附问题。不同尺寸的 Au 纳米微粒由柠檬酸、鞣酸混合物还原不同浓度的 KAuCl_4 制备。利用排阻色谱分级 Au 纳米微粒,无 SDS 时,信号弱,组分无法分开;SDS 浓度增加,信号强度和分离度都随之增大。这主要是因为表面活性剂和填充材料的相互作用而在固定相表面产生了负电荷,而 Au 纳米微粒由于表面吸附了柠檬酸根离子和氯离子也带有负电荷,自然就很难吸附到同样带有负电荷的填充材料表面。研究发现,SDS 浓度也影响 Au 纳米微粒的洗脱时间。SDS 浓度较小时,由于 SDS 与填料的作用减少了 Au 纳米微粒的吸附,从而减少了洗脱时间;SDS 浓

度较大时,离子强度影响双电层的效应起了主要作用。SDS 浓度越大,Au 微粒的双电层越小,表现尺寸越小,从而具有更长的洗脱时间。该文还讨论了 SDS 对纳米微粒分离效果的影响。Siebrands 等^[26]用两根色谱柱分离时,尺寸分辨率为 20~60nm;而 Wei 等^[25]在洗脱液中加入 SDS,单根柱子的尺寸分辨率可达 10nm,表明了表面活性剂可优化排阻色谱对 Au 纳米微粒的分级。

2.2 场流分级法

图 1(a)为场流分级示意图。样品随洗脱液进入特定的槽内,场流分级在槽里进行。在垂直于槽的方向上施加外场,以减少颗粒在槽里的扩散。外场视体系的不同,可以是离心场、电场、温度场等。图 1(b)为槽的剖面图^[27],槽的上下表面是多孔壁,在下面的收集壁上放置超滤膜,以防止颗粒在外场作用下流出槽外。颗粒随洗脱液在槽内的流动速度取决于场强、摩擦系数和扩散等因素,更取决于颗粒自身尺寸的大小。一般地说,粒径小的颗粒移动较快,优先被洗脱出来;洗脱时间随粒径的增大而增大,因而可以根据洗脱时间的不同,收集不同粒径的颗粒组分,从而达到尺寸分离的效果。通过控制外场和流体的流速,场流分级法可用于分级粒径从几纳米到几百纳米的颗粒。

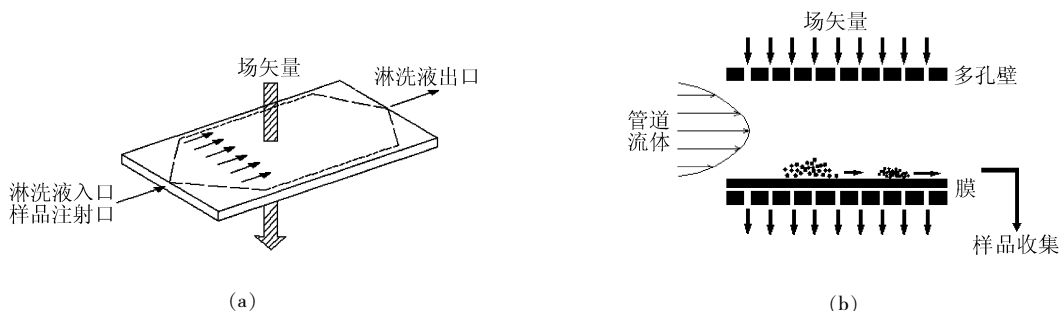


图 1 场流分级原理图

Fig. 1 Principle of flow field-flow fractionation

(a) 场流分级示意图; (b) 槽的剖面图

Rheilander 等^[27]用场流分级法对氧化铁磁性流体进行分级。分别用多角激光光散射仪和光子能谱监测磁性流体的半径和浓度。研究发现,在场流分级实验中,随着洗脱体积的增大,磁性流体的动力学半径增大。而在流体动力学半径为 10nm 时出现浓度极大值,表明该氧化铁磁性流体动力学半径大部分在 10nm 左右。同时,排阻色谱分级对比实验结果表明也是在粒径 10nm 时出现浓度极大值,与场流分级法得到的实验结果一致。这两种方法得到的磁性流体分别进行磁松弛实验,所测得的曲线也吻合得很好。当流体动力学半径从 10nm 增大到 50nm 时,Neel 松弛增益从 0 变到 $600 \text{ T} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ Fe}$ 。分级前的磁性流体的平均流体动力学半径为 30nm,Neel 松弛增益为 $84 \text{ T} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ Fe}$ 。这两种方法分级所得到的级分单分散性都更好,显示出明显不同于分级前样品的磁性能,更适合于应用。用场流分级法和排阻色谱两种不同的方法对氧化铁磁性流体进行分级,得到同样的结论,但场流分级比排阻色谱具有更多的优点。场流分级不需要电解质,也不用昂贵的分离柱,分离颗粒的粒径范围较广,而且可以避免色谱对颗粒的吸附问题。

2.3 磁性分级法

大部分磁性流体都可以用磁性方法进行分级。磁性方法分级颗粒是依据磁矩不同进行的,因而磁性方法只适用于磁性流体。比如除掉磁性产物中的弱碱性或非磁性副产物以及除掉磁性标记物基体上的未标记材料。

图 2 为磁性分级技术的实验装置图^[28]。在两个可变磁极间放置一根柱子,柱内填充软磁性球或钢屑。两个磁极所产生的磁流密度由外加电流控制。在磁流密度最大时,将磁性流体注入柱子,

使流经填充材料,并用去离子水洗脱至流出液无色,收集粒径较小的级分。然后逐渐降低电流,也就是降低磁流密度,逐批用去离子水洗脱至流出液无色,收集不同尺寸范围的级分,从而实现分级目的。

Rheinlander 等^[28]用磁性方法分级聚合物包裹氧化铁磁性流体时发现,由磁化曲线得到的粒径随磁流密度的下降而增大。当磁流密度为 1T 时,洗脱得到粒径为 5nm 左右 Fe_2O_3 级分,略低于原样的平均粒径;当磁流密度从 450mT 继续降低到 30mT 时,洗脱下来的级分平均粒径均为 7nm 左右。所有级分标准偏差为 0.4,略低于原样。而由光子相关谱测得的流体动力学半径随磁流密度下降显著增大。磁流密度大于 450mT 时,级分的流体动力学半径均明显小于原样。继续降低磁流密度,收集到的不同级分的流体动力学半径从 30nm 增加到 70nm。不同磁流密度下收集到的级分的多分散性均略低于原样。孔径和流体动力学半径都随磁流密度的下降而增大,表明可以依据不同尺寸的纳米微粒的磁矩不同而有效进行磁性分级。流体动力学半径远大于粒径,一方面是因为流体被聚合物包裹,另一方面是因为对于多分散体系而言,由光子相关谱测得的由光密度统计的重均(intensity-weighted mean)粒径大于由磁化曲线得到的按体积计算的重均(volume-weighted average)粒径。

将磁性流体的冷冻干燥样品和液样分别进行磁松弛实验。研究发现,随着磁流密度的下降,也就是级分的流体动力学半径增大时,干燥样品的 Neel 松弛增益增大;液样的 Brown 松弛增益也迅速增大。随着流体动力学半径的变化,Neel 松弛增益和 Brown 松弛增益在很大范围内变化。表明不同尺寸的单分散级分体现了不同的磁性能。分级后级分具有更显著的性能,优化了磁性流体的应用。

Rheinlander 等^[29]又用排阻色谱法对磁性流体进行分级,并与磁性分级法比较。排阻色谱法和磁性分级法得到的级分在磁共振和磁松弛实验中得到相似的结果。分级得到的级分比原样更适用于应用。但是磁性分级的方法较排阻色谱更快速,处理量更大,不需要昂贵的柱材料,也不用添加电解质。

2.4 其它方法

排阻色谱法是被广泛应用于分离分级的方法。场流分级法应用范围较广,可根据体系性质的不同,采用不同外场,适用于广泛的体系。通过控制外场和流体流速,可用于不同尺寸范围微粒的分级。磁性方法虽然只适用于磁性流体,但操作简单、快速且可大量处理,效率和效益都很高。此外,还有很多人尝试用相分离等其它的方法进行分级,丰富了分级的方法。

场流分级法只是一种分离分析技术,另一种叫做 SPLITT(Split-flow thin cell fractionation)的方法则是制备型的技术。场流分级和 SPLITT 对颗粒样品的尺寸和质量分级具有高的分辨率。Jiang 等^[30]将这两种方法应用于磁性微球的尺寸分离,并研究了操作的最优化条件。等电聚焦(Isoelectric focusing)技术已被广泛用于测定蛋白质和酶的等电点。Gole 等^[31]则用它来分离不同纳米尺寸的金溶胶微粒。利用双官能团表面活性剂自组装制备带有衍生羧基的金溶胶、银溶胶。羧基表面开始出现电荷时的 pH(等电点)取决于溶胶微粒的半径。溶胶微粒半径越大,等电点就越大。等电聚焦技术就是利用这个性质分离不同尺寸的溶胶微粒。这种方法具有快速、价廉、高灵敏度的优点。Massart 等^[32]利用相分离对多分散阴离子磁性流体进行分级,他们将颗粒分散到 pH=7 的水中,降

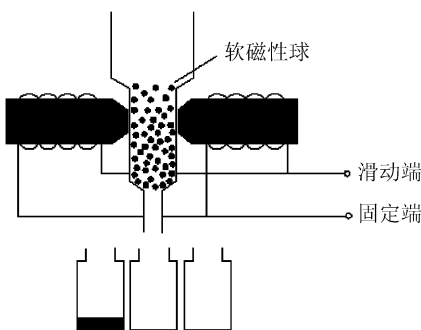


图 2 磁性分级技术实验装置图^[28]

Fig. 2 Experimental setup of the magnetic fractionation technique^[28]

低温度时,发生相变,获得单分散样品。

3 结语

随着制备方法和分离分级技术的不断发展和成熟,人们已经可以方便地制备出不同粒径、不同组分、不同结构的各种类型的纳米微粒。单分散纳米微粒的获得,为进一步研究某一特定尺寸的纳米微粒的各种性质提供了方便。而且单分散纳米微粒比多分散纳米微粒具有更显著的性能,更适合于应用。目前,对纳米微粒合成装置缺乏工程研究,对具体工艺条件的研究及生产规模扩大时将涉及到的问题,研究得也很少。今后对纳米微粒的研究应致力于完善和发展现有的制备和分离分级方法,探索新方法、新工艺。实现设备工艺简单、条件温和且便于操作和控制、成本较低、高效节能、可规模化生产的目标,使单分散纳米微粒进入真正广泛意义上的应用。

参 考 文 献

- [1] F Li, X H Yu, H J Pan et al. *Solid State Sciences*, 2000, 2, 767~772.
- [2] 张绍岩, 丁士文, 刘淑娟 等. *化学学报*, 2002, 60(7): 1225~1229.
- [3] 洪中山, 邓景发, 范康年 等. *高等学校化学学报*, 2002, 23(4): 706~708.
- [4] 岳 涛, 高世扬, 朱黎霞 等. *高等学校化学学报*, 2002, 23(9): 1790~1791.
- [5] L L Hench, J K West. *Chem. Rev.*, 1990, 90(1): 33~72.
- [6] T Sugimoto, Y S Wang, H Itoh et al. *Colloids Surf. A*, 1998, 134(3): 265~279.
- [7] F Bonet, V Delmas, S Grugeon et al. *Nanostructured Materials*, 1999, 11(8): 1277~1284.
- [8] F Rataboul, C Nayral, M-J Casanove et al. *J. Organomet. Chem.*, 2002, 643-644: 307~312.
- [9] P R Selvakannan, S Mandal, R Pasricha et al. *Chem. Commun.*, 2002, 1334~1335.
- [10] M Boutonnet, J Kizling, P Stenius et al. *Colloids Surf.*, 1982, 5(3): 209~225.
- [11] S Q Qiu, J X Dong, G X Chen. *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, 216(2): 230~234.
- [12] T Masui, K Fujiwara, K-I Machida et al. *Chem. Mater.*, 1997, 9(10): 2197~2204.
- [13] M P Pileni, M Laurence, T K Jain et al. *Electrochem. Colloids Dispersions*, 1992, 375~383.
- [14] H Gleiter. *Adv. Mater.*, 1992, 4(7-8): 474~481.
- [15] J C Sanchez-Lopez, A Fernandez. *Thin Solid Films*, 1998, 317(1-2): 497~499.
- [16] E E Zawa, Y Kawakami, T Seto. *Scripta. Mater.*, 2001, 44: 2279~2283.
- [17] H Fissan, D Hummes, F Stratmann et al. *Aerosol Sci. Technol.*, 1996, 24(1): 1~13.
- [18] M H Magnusson, K Deppert, J-O Malm et al. *Nanostructured Materials*, 1999, 12: 45~48.
- [19] D Hummes, S Neumann, F Schmidt et al. *J. Aerosol Sci.*, 1996, 27(1): s163~s164.
- [20] F Otten, K Elihn, F E Kruis et al. *J. Aerosol Sci.*, 1998, 29(1): s125~s126.
- [21] Z Y Tang, S Q Liu, S J Dong et al. *J. Electroanal. Chem.*, 2001, 502: 146~151.
- [22] S Papp, A Szucs, I Dekany. *Solid State Ionics*, 2001, 141-142: 169~176.
- [23] 王雪松, 杨桂琴, 王晓曦 等. *硅酸盐通报*, 2001, 3: 58~61.
- [24] R Sivamohan, H Takahashi, A Kasuya et al. *NanoStructured Materials*, 1999, 12: 89~94.
- [25] G-T Wei, F-K Liu. *Journal of Chromatography A*, 1999, 836: 253~260.
- [26] T Siebrands, M Giersig, P Mulvaney et al. *Langmuir*, 1993, 9(9): 2297~2300.
- [27] T Rheinlander, D Roessner, W Weitschies et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2000, 214(3): 269~275.
- [28] T Rheinlander, R Kotitz, W Weitschies et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2000, 219: 219~228.
- [29] T Rheinlander, R Kotitz, W Weitschies et al. *Colloid Polym. Sci.*, 2000, 278(3): 259~263.
- [30] Y Jiang, M E Miller, M E Hansen et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999, 194(1~3): 53~61.
- [31] A M Gole, C sathivel, A Lachke et al. *J. Chromatogr. A*, 1999, 848(1-2): 485~490.
- [32] R Massart, E Dubois, V Cabuil et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1995, 149(1-2): 1~5.