

磁性纳米材料的控制合成及介观特性研究进展

单艾娴, 王荣明

(北京科技大学数理学院, 北京 100083)

摘 要: 由于纳米材料具有不同于宏观块材的特性, 诸如量子尺寸效应、小尺寸效应等, 越来越多的科学家致力于纳米材料的合成和介观特性的研究, 推广其在现实生产生活中的应用。磁性纳米材料, 如铁、钴、镍等, 具有独特的磁学和催化等介观特性, 近年来得到了广泛关注。发展高度可控且温和、简便的合成方法, 构筑具有优异特性的新型纳米结构, 实现对目标材料物理、化学性质的剪裁, 已经发展成为无机纳米材料合成的重要发展方向。目前, 磁性纳米材料的合成方法取得了广泛的研究, 可以有效实现磁性纳米材料的可控合成及组装。通过对材料的微结构调控可以有效控制材料的尺寸、形貌、成分及表界面性质, 从而实现对磁性纳米材料的磁学、催化等介观性质的优化。

关键词: 磁性纳米材料; 合成; 组装; 介观特性

中图分类号: O469 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)04-0292-10

Progress of the Research on Controllable Synthesis and Mesoscopic Properties for Magnetic Nanomaterials

SHAN Aixian, WANG Rongming

(School of Mathematics and Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Nanomaterials with small size and high specific surface area have many unique properties because of the small size effect and quantum size effect. As a result, nanomaterials have been widely investigated to develop their novel applications in daily life. Magnetic nanomaterials, for example, iron, nickel and cobalt, have attracted much more attention because of their outstanding magnetic, catalytic and electrochemical properties, which may bring extensive use in high density magnetic recording, sensors, catalysts and electrode materials. At present, the synthesis of inorganic nanomaterials mainly focuses on developing flexible, mild and simple methods, fabricating novel nanostructures with excellent qualities and tailoring the physical and chemical properties of objects. Motivated by the applied belief, a lot of methods have been developed for the synthesis of magnetic nanomaterials. These methods can effectively achieve the controllable preparation for the magnetic nanomaterials with typical structures, thus optimizing the magnetic and catalytic properties due to effectively controlled size, morphology and composition and the interface of the materials.

Key words: magnetic nanomaterials; synthesis; self-assemble; mesoscopic properties

1 前 言

磁性纳米材料由于其组成元素具有丰富的价态和价电子层构型, 可广泛用于催化、能源、生物医学、传

感、电子、磁存储、磁流体、吸波材料等领域。单分散的磁性纳米粒子已经在磁共振成像、磁导药物传递、热疗和细胞分离^[1-3]等方面有广泛的应用。具有低毒和生物相容性的超顺磁纳米粒子在生物传感器、生物分离、药物递送、磁共振成像造影剂以及对癌症病人的热疗方面有广泛应用^[4]。由于这些特异的性质和应用, 磁性纳米材料引起了各国科学家的关注并取得了一定的进展, 对科学研究和高新技术产业产生了深远的影响。例如, 有些磁性纳米材料, 如: Ni、Co₃O₄等, 对有毒有害的 CO、CH₄等气体的吸收、氧化或燃烧起到催化作用。通常催化材料对环境的要求比较苛刻, 需要高于室温几十度的高温和干燥环境下才能有效, 而某些纳米粒子却能

收稿日期: 2015-08-16

基金项目: 国家自然科学基金(51371015, 51331002); 北京市自然科学基金(2142018); 中央高校基本科研业务费(FRF-BR-15-009B)资助项目

第一作者: 单艾娴, 女, 1985 年生, 博士后

通讯作者: 王荣明, 男, 1969 年生, 教授, 博士生导师, Email: rmwang@ustb.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.04.07

够不受到如此严苛环境的限制,在常温、低温以及潮湿的环境中仍能够比较好地催化有毒气体转化的化学反应。同时,本身具备磁性或与磁性纳米材料结合的催化剂,能起到便于定位、输送和分离的作用。还有,将磁性纳米材料放入涂料中,不仅具有良好的吸波特性,而且有良好的吸收和耗散红外线的性能,在隐身飞机等研究和应用方面均有作用。由于纳米材料的物理和化学性质严重依赖于纳米粒子的尺寸、形貌以及聚集状态等条件,所以在纳米、原子尺度上对多组分金属粒子的结构和成分进行设计和剪裁,更是成为了当前纳米科技领域关注的焦点。设计合成新型的磁性纳米材料,从原子层次深刻理解材料的介观特性,推进其走向应用,具有重要的科学意义和应用价值。

2 磁性纳米材料的化学合成方法

材料的性质与其尺寸密切相关,纳米材料与其相应的块体材料的性质往往有很大的改变,这样就给拓宽材料的应用范围提供了机会。对于磁性材料来说,尺寸效应会导致磁性纳米粒子具有单磁畴结构,并且当温度到达截止温度 T_B 以上时,材料会表现出超顺磁行为。超顺磁纳米粒子在外磁场存在的条件下很容易饱和,但是由于热扰动,去掉磁场之后,磁化强度就会马上归零。具有这个特性的材料因为可以有效地避免聚集,所以将是理想的生物医学应用材料,可以广泛地应用在靶向给药、局部加热癌细胞、磁共振成像等领域。另外,纳米材料的性质也可以由他们的形貌来调控,因此,合成具有特定尺寸和形貌的磁性纳米粒子将是非常重要的。

另外,合成具有异质结构的纳米粒子是纳米技术的一个重要的研究方向。首先,异质结构合并了多种元素,每一种元素可能具有特殊的光学、电学、磁学或者化学性质,这样合成的异质结构纳米粒子将具有多种功能,会大大扩展材料的应用范围^[2,5-7]。另外,异质结构纳米粒子具有一个人造的界面,电子会通过相邻材料之间的界面,会导致材料性质的协同增强,或者材料的物理化学性质可控,甚至有可能产生一个在单独组分材料和结构中不存在的新性质^[8-11]。特别是在磁性纳米材料界面之间的电子相互作用可能会导致磁交换耦合机制或者引起额外的各向异性从而磁性会发生改变^[9-10]。因此,合成在不同的纳米级磁畴中具有有效的键合连接的异质结构纳米粒子可以成为一种设计并优化材料性质的方法。

除了异质结构纳米粒子,空心多孔结构磁性纳米粒子在近年来也越来越多地引起人们的兴趣^[12-13]。具有空心结构且表面多孔的纳米粒子可以提供高的表面积

比,以及大的气孔体积,在很多技术应用中备受关注。比如说,药物最初可以密封在空心纳米粒子的腔内,通过化学的 pH 值调控方法,或者物理的磁性刺激、光热激活等方法可以使药物释放,达到诊断和治疗的目的^[14-15]。

对比自上而下的物理方法,胶体化学合成方法被认为是一种高效的合成磁性纳米粒子的方法,通过改变反应条件,其尺寸和形貌可以得到很好的控制^[16]。

2.1 单组分磁性纳米粒子

为了制备可控形貌和尺寸的磁性纳米粒子,很多基于液相的胶体化学合成方法近来被广泛研究^[17-24]。在他们中间,热分解或者热还原方法是最有效的技术之一。这部分将介绍金属、金属氧化物、金属磷化物等磁性纳米材料的几种典型的制备方法。

金属 Fe、Co、Ni 是经典的具有高饱和磁化强度的铁磁材料。金属 Fe 纳米粒子非常活泼、不稳定。特别是在水和氧气存在的条件下,它可以迅速在空气中氧化,形成各种铁氧化物,从而降低了磁化强度。近年来,研究人员挑战合成稳定的金属 Fe 纳米晶,不容易被快速氧化。典型的制备单分散 Fe 纳米晶的方法就是热分解法和含铁有机金属化合物的化学还原方法。在热分解方法中,一般使用五羰基铁($\text{Fe}(\text{CO})_5$)作热分解原料来制备 Fe 纳米晶。比如在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和油酸存在的有机溶液中超声分解 $\text{Fe}(\text{CO})_5$,可以得到大量的非晶 Fe 纳米粒子^[28]。在化学还原方法中, $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 可以作为 Fe 源来合成 Fe 纳米晶,在十六烷基胺和油酸溶液中, $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 和 H_2 反应可以制备可控尺寸的单分散零价 Fe 纳米晶(如图 1a 所示)^[25]。之后科研人员对该方法进行改进,使用氩气代替氢气,在十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)的作用下, $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 反应制备统一尺寸和形貌的 Fe 纳米晶^[29]。与 Fe 相似,Co 纳米晶的制备也可以通过热分解和化学还原两种方法来制备。通过改变前驱物浓度、表面活性剂的种类以及反应温度等条件,Co 纳米晶的尺寸和形貌可以得到有效控制。Sun 等^[26]使用化学还原方法,在二辛基和油酸溶液中,将三烷基磷作为表面活性剂,三乙基硼氢化锂作为还原剂与氯化钴反应合成 ϵ 相的 Co 纳米晶(如图 1b 所示)。另外,八羰基二钴的分解也可以有效合成 fcc 相纳米晶。典型的例子就是,在二苯醚、油酸和三丁基磷的混合溶液中,加入八羰基二钴的二辛醚溶液,在 200 °C 反应可以制备出 8~10 nm 的 fcc 相的 Co 纳米晶^[30]。金属 Ni 具有独特的催化、磁学、电学性质,是一种重要的过渡金属材料。利用热分解法或者化学还原方法能够有效地制备出 Ni 纳米晶。通过对反应

条件(前驱物、配体和温度等)的控制, Ni 纳米晶的尺寸形貌也可以得到有效调控。乙酰丙酮镍是一种常用的含 Ni 前驱物。Peng 等^[27]在二羟基十六烷和油胺的混合溶液中, 并使用三辛基膦(TOP)作为表面活性剂, 在 210 °C 高温分解乙酰丙酮镍生成了 11.3 nm 的 Ni 纳米粒子(如图 1c~d 所示)。减少乙酰丙酮镍和油胺的量, 可以减小 Ni 纳米粒子的尺寸到 6.4 nm。或者增加 TOP 的量并且减小反应温度也可以减小 Ni 纳米粒子的尺寸到 4.8 nm。

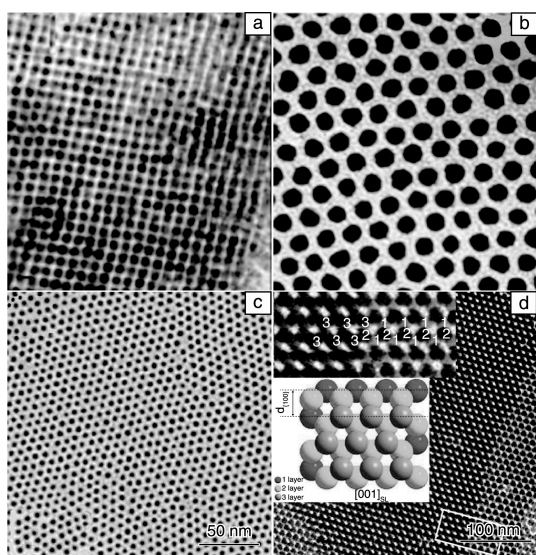


图 1 7 nm Fe 立方体的三维超晶格 TEM 图像^[25](a), 10 nm 的 Co 纳米晶的二维自组装 TEM 图像^[26](b), 11.3 nm 的 Ni 纳米晶的二维(c)、三维(d)组装 TEM 图像, 数字表示不同的层数^[27]

Fig. 1 TEM images of 3D superlattice formed by 7 nm Fe nanocubes^[25](a), 10 nm Co nanocrystals^[26](b), 2D superlattice (c) and 3D superlattice (d) for 11 nm Ni nanoparticles^[27]

过渡金属氧化物也是目前化学合成纳米材料的热点对象之一。比如铁的氧化物, 可以广泛地应用于生物医学领域, 比如: 核磁共振、药物递送、细胞跟踪、蛋白质分离和过高热等^[32-34]。在高沸点有机溶剂中, 高温热分解含铁的前驱体是一种合成高分散度氧化铁纳米材料的有效方法。比如, Sun 等^[35]通过在油胺、油酸、二苄醚和十六烷二醇中热还原分解乙酰丙酮铁($\text{Fe}(\text{acac})_3$)得到了尺寸范围在 4 ~ 20 nm 的单分散的 Fe_3O_4 纳米粒子(如图 2a~b 所示)。通过实验可以发现溶剂类型和反应温度可以影响 Fe_3O_4 的尺寸。Hou 等人^[31]在油胺、油酸混合溶液中, 高温热分解 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 可以得到 FeO 纳米粒子, 通过改变油胺、油酸的量, 可以调控纳

米粒子的尺寸和形貌(如图 2c~f 所示)。

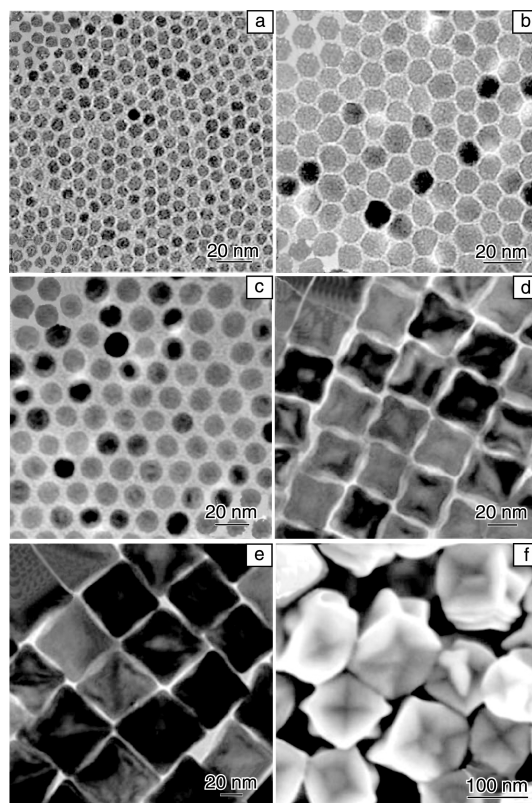


图 2 不同尺寸的 Fe_3O_4 纳米晶的 TEM 照片^[35](a~b), 不同尺寸和形貌的 FeO 纳米晶的 TEM 照片^[31](c~f)

Fig. 2 TEM images of Fe_3O_4 nanoparticles with different sizes^[35](a~b), TEM images for FeO nanoparticles with different sizes and morphologies^[31](c~f)

MFe_2O_4 纳米粒子是在 Fe_3O_4 晶格中部分的 Fe^{2+} 被其他过渡金属离子 M^{2+} ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ 等)取代^[37]。近年来, 铁酸镍(NiFe_2O_4)受到了人们的广泛关注, 因为它在自旋电子学、微波吸收、催化、气体传感器、制氢、锂离子电池甚至生物医学等方面有广泛的应用前景。 NiFe_2O_4 具有反尖晶石结构, 也就是说 Ni^{2+} 位于八面体 B 位, 标记为 O_h 位, 单胞中的一个 Fe^{3+} 位于四面体 A 位, 标记为 T_d 位, 另一个位于 O_h 位。Wang 等^[36]采用温和的水热合成方法, 不加任何的表面活性剂, 合成了多形貌的单晶 NiFe_2O_4 纳米材料。仅通过调节反应溶液的 pH 值, 实现了样品成分由 Fe_2O_3 到 NiFe_2O_4 纳米粒子的转变, 以及 NiFe_2O_4 纳米材料从球状形貌到棒状再到八面体形貌的可控合成(如图 3 所示)。分析反应机理说明反应溶液的 pH 值对样品的形貌、生长方向甚至是样品的组分的调控都起到至关重要的作用。

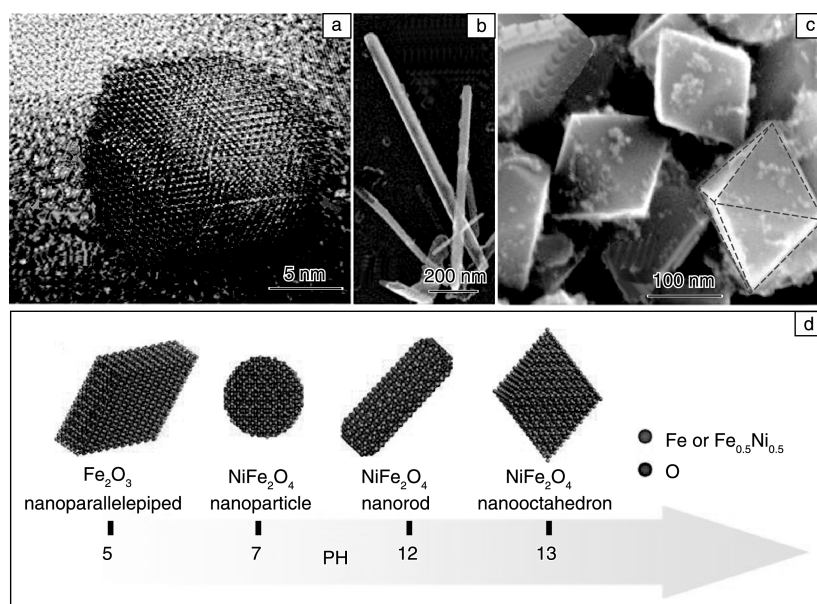


图3 不同尺寸和形貌的 NiFe_2O_4 纳米晶的 TEM 照片(a~c)，不同成分、尺寸、形貌样品对应的反应条件(d) [36]

Fig. 3 TEM images of NiFe_2O_4 nanocrystals with different sizes and morphologies (a~c), and the corresponding reaction conditions (d) [36]

另外, Wang 等^[38]使用温和的湿化学方法, 在 95 °C 用氨水还原六水合硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液, 合成了形貌特异的 Co_3O_4 六角空心盒子(如图4所示), 并且在空心盒子的表面长有 Co_3O_4 纳米管, 得到的样品平均磁矩比块体磁矩大。

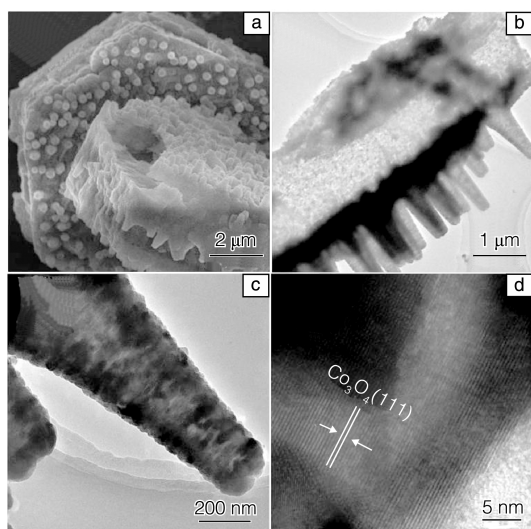


图4 Co_3O_4 六角空心盒子的 SEM 照片(a)、TEM 照片(b), 六角空心盒子表面长出的空心纳米管 TEM 照片(c)、HRTEM 图像(d) [38]

Fig. 4 SEM image (a) and TEM image (b) for Co_3O_4 hexagonal hollow box, TEM image (c) and HRTEM image (d) for Co_3O_4 hollow nanotube [38]

过渡金属的磷化物, 如磷化铁、磷化钴和磷化镍等, 具有特殊的催化、电学和磁性性质^[40~41]。最近的研究都集中于对高结晶度的磁性金属磷化物的成分和形貌控制。Wang 等^[39]使用溶剂热合成方法制备了 Co_2P 纳米花(如图5所示), 典型的合成方法是在 280 °C 氮气

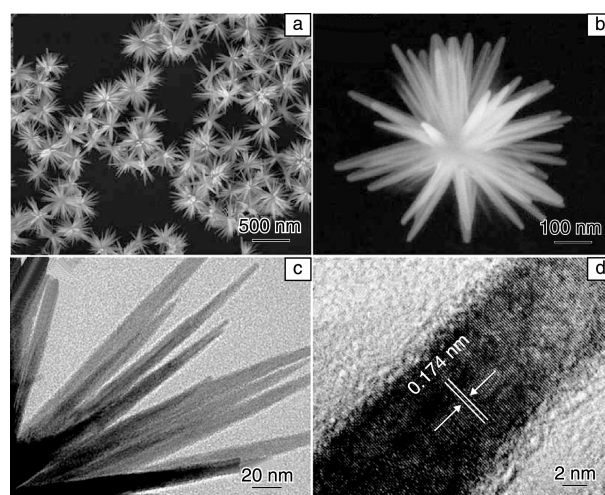


图5 Co_2P 纳米花的 SEM 照片(a), 单个 Co_2P 纳米花的 SEM 照片(b), 纳米花枝部的 TEM 照片(c), 单个枝的 HRTEM 照片(d) [39]

Fig. 5 SEM images for Co_2P nanoflowers (a) and single Co_2P nanoflower (b), TEM image (c) and HRTEM image (d) for the branch of the nanoflower [39]

保护下, 在油胺中乙酰丙酮钴热分解并与三苯基磷反应生成 Co_2P 纳米粒子。

2.2 双元磁性纳米粒子

这里的双元磁性纳米粒子是指磁性组分与其它无机材料组分(磁性或者非磁性)结合按照一定的组合方式形成的复合纳米粒子。由于它们组合了不同的无机金属组分, 并形成了不同的界面种类, 因此具有特殊的物理化学性质。双元磁性纳米粒子具有 3 种典型的形态(如图 6 所示): 核壳结构、哑铃结构和合金结构^[42]。

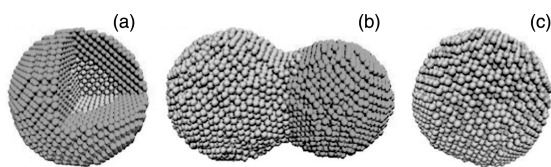


图 6 双元磁性纳米粒子的 3 种典型的组合方式:

(a) 核壳结构, (b) 哑铃结构, (c) 合金结构^[42]

Fig. 6 Three typical combination models for bimetallic magnetic nanoparticles: (a) core-shell, (b) dumbbell, and (c) alloy^[42]

在核壳异质结构中, 核或者壳的磁性对整个结构的磁性都有贡献。由于两相界面面积大并且有强的相互作用, 核壳结构纳米粒子的物理化学性质与单组分材料有很大不同。在磁性纳米晶方面, 界面的相互作用总是会引起磁性质的改变, 比如, 交换偏置作用和交换耦合作用会导致磁性能的增加。为了成功合成核壳结构纳米晶, 外延生长是很好的方法。当核和壳的组分具有相似的晶体结构或相近的晶格间距时, 界面间的应力会达到最小, 容易形成核壳结构, 否则, 最终会形成群岛结构或者卫星结构来降低界面能。比如, Wang 等^[43]在乙二醇体系中通过简单的化学方法合成了具有二十面体规则形貌、均匀大小的 Au 纳米粒子(如图 7 所示), 并通过外延生长法合成了具有规则外形的 Au@Ni 核壳纳米结构, Au 纳米粒子 10~20 nm, 壳层厚度 3~5 nm。微结构分析与理论模拟相结合, 提出了其外延生长机制。

经典的核壳结构生长方法需要复杂的多步合成过程, 需要有单独的成核和成长过程。为了简化合成方法, 人们发展了一步合成方法, 在反应过程中, 所有的前驱物都一起放入溶液中, 在适当条件下, 不同的前驱

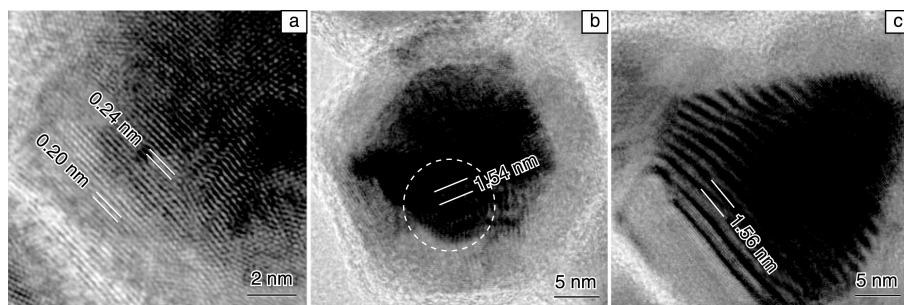


图 7 Au@Ni 核壳纳米粒子的 HRTEM 图像^[43]

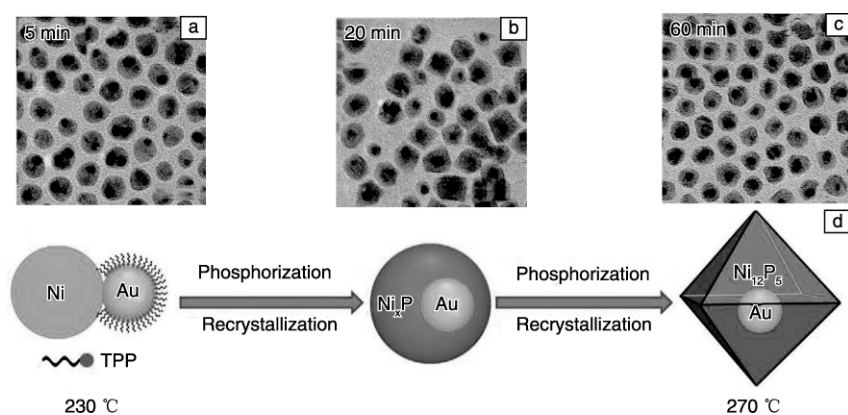
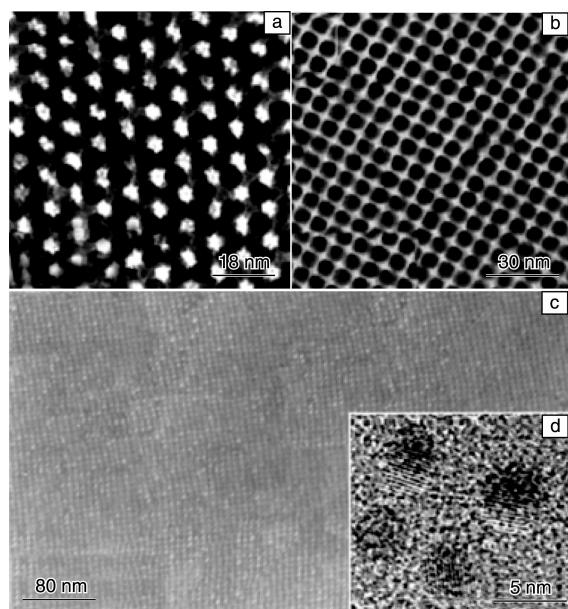
Fig. 7 HRTEM images for Au@Ni core-shell nanoparticles^[43]

材料在不同时间和温度下先后分解, 可以实现可控的成核和生长。比如, 用一步法可以成功合成 Au@Co 核壳纳米粒子。在低温下 Au^{3+} 可以首先被还原成 Au 纳米粒子; 后来, 当温度进一步增大到 200 $^{\circ}\text{C}$, 预先生成的 Au 种子就会催化生长 Co 成核并进一步生长成壳层结构^[44]。

当材料组分之间有较大的晶格失配, 而不易形成合金或者外延生长形成核壳结构时, 材料倾向于长成哑铃结构, 来减小界面能量。另外环境参数, 比如种子与壳层前驱物的比例、溶液浓度、加热过程和溶剂极性等因素都是材料长成哑铃形貌的因素。当前驱物的浓度在均向生长阈值以下时, 均匀生长受到抑制, 就容易在种子可以生长的地方发生二次异质生长。溶剂的极性可以强烈地影响种子表面电子分布和界面间的电子转移, 因此

会影响样品更容易长成哑铃结构。比如, Wang 等^[45]在油胺溶液中逐步加入乙酰丙酮镍和氯金酸的水溶液, 在 230 $^{\circ}\text{C}$ 合成了 Au-Ni 哑铃结构。之后通过进一步升温并加入三苯基磷(TPP), 样品中的 Ni 发生了磷化并且样品的结构也发生了改变, 重结晶形成了 $\text{Au@Ni}_{12}\text{P}_5$ 核壳结构(如图 8 所示)。

过渡金属元素(Fe, Co, Ni)与 Pt 元素形成的纳米晶容易具有合金结构, 合金结构的晶格间距往往介于两种元素的晶格间距之间。具有面心正方 L10 晶相的纳米结构的 MPt 合金($M=\text{Fe, Co, Ni}$)具有很高的磁各向异性, 将在超高密度存储等方面有广泛应用。Sun 等^[46]首先在油酸油胺溶液中, 用热分解羰基钴和乙酰丙酮铂得到了单分散的 FePt 纳米粒子(如图 9 所示), 通过改变前驱物与溶液的比例, 可以调控 FePt 纳米粒子的尺寸。

图8 Au-Ni哑铃结构到Au@Ni₁₂P₅核壳结构的转变^[45]Fig. 8 The transformation from Au-Ni dumbbell structure to Au@Ni₁₂P₅ core-shell structure^[45]图9 退火之后的6 nm Fe₅₀Pt₅₀纳米晶: (a~b) TEM图像, (c) SEM图像和(d) HRTEM图像^[46]Fig. 9 TEM (a~b), SEM (c) and HRTEM (d) images for 6 nm Fe₅₀Pt₅₀^[46]

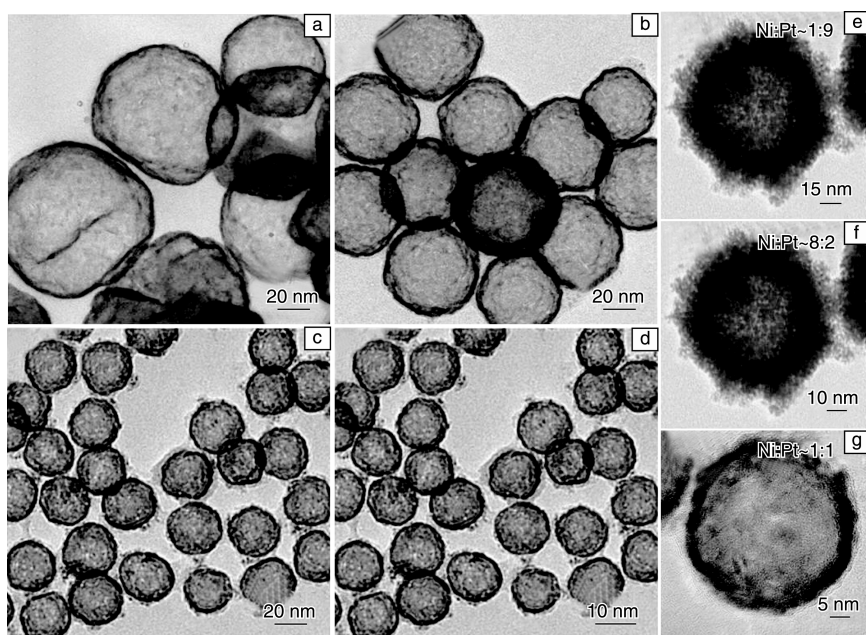
另外, 由于Pt具有优异的催化活性, 出于对节省原料成本和催化剂回收利用方面的考虑, 人们设计合成了空心结构的合金纳米材料, 在溶液中先利用还原剂得到化学性质较为活泼的M金属(M=Fe, Co, Ni), 再加入含Pt的前驱体, 利用化学置换反应得到MPt空心纳米粒子。如, Chen等^[47]使用该方法合成了不同尺寸、成分比的NiPt二元合金空心纳米球(如图10所示)。该方法在常温进行, 方法简单且绿色环保, 合成出的NiPt空心球样品具有优异的催化甲醇氧化和乙二醇氧化的性质。

基于SmCo₅和Nd₂Fe₁₄B等的稀土永磁纳米材料也是

磁性纳米材料的研究热点。SmCo₅合金具有六方密排结构, 是一种重要的硬磁材料, 其磁各向异性常数的范围高达 $1.1 \sim 2.0 \times 10^8 \text{ erg/cm}^3$, 并且该合金的居里温度很高, $T_c = 1020 \text{ K}$, 明显优于其他硬磁材料(比如FePt、Nd₂Fe₁₄B), 可以在高温环境中有很好的应用前景。但是SmCo₅纳米材料极易发生快速氧化, 导致其合成非常困难。Hou等^[48]解决了这一难题, 使用高温还原退火Co@Sm₂O₃核壳纳米粒子的方法有效合成了SmCo₅永磁材料。另外该课题组采用自下而上的化学合成方法, 还原退火Sm[Co(CN)₆]·4H₂O@氧化石墨烯纳米粒子, 合成了200 nm单畴SmCo₅@Co^[49]。单畴SmCo₅核具有大的矫顽力, 通过与Co壳层的交换耦合作用, 提高了它的饱和磁化强度。同样的, Nd₂Fe₁₄B也具有非常高的磁能积和矫顽力, 是一种重要的永磁材料。采用两步法在合成Nd₂Fe₁₄B的溶液中加入提前制备出的αFe纳米粒子, 可以合成Nd₂Fe₁₄B@αFe, 使之成为一种同时具有高矫顽力和高磁化强度的新型复合材料^[50]。

2.3 多组分磁性纳米粒子

这里多组分磁性纳米粒子是指磁性组分与其它两种或两种以上的无机材料组分(磁性或者非磁性)按照一定的组合方式形成的复合纳米粒子, 主要在具有交换耦合特性的磁性纳米材料的制备中有广泛的研究^[51]。使用化学合成方法通过改变反应条件, 可以有效地控制复合材料中软磁和硬磁成分的比例, 改变纳米材料的尺寸、形貌和微结构, 从而可以根据应用需求得到具有最优化磁性质的材料。典型的材料有FePt@Co、FePt@Fe₃O₄、FePd@Fe₃O₄、FePt@CoFe₂O₄、SmCo₅@Fe等^[52-55]。大部分多组分磁性纳米粒子的制备采用基于种子生长法的多步合成方法。以Fe₃Pt@Fe₂O₃核壳结构纳米粒子为例, Liu等^[56]以FePt合金纳米粒子核作为种子, 再外延生长Fe₂O₃壳层。也有一步法合成, 比如

图 10 不同尺寸、成分比的 NiPt 二元合金空心纳米球^[47]Fig. 10 NiPt hollow nanoparticles with different sizes and ratios of constituents^[47]

Liang 等^[57]最近报道的 $\text{Fe}_3\text{Pt}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ 核壳结构纳米粒子, 就是采用一步合成法, 利用油胺、油酸作为溶剂, 乙酰丙酮铂和乙酰丙酮铁的二甲醚溶液作为金属前驱体, 通过调控金属前驱体溶液中 Pt 和 Fe 的元素比例来制备。

3 磁性金属纳米材料的介观特性研究进展

3.1 磁学研究进展

3.1.1 基础理论研究

在磁学的研究方面, 目前国内外的研究进展主要集中在磁性纳米材料表现出的特异磁性, 主要表现为超顺磁性、有限尺寸效应和交换偏置效应这 3 个特点^[33]。

首先是超顺磁性, 随着磁性颗粒的体积减小, 磁矩的分布也逐渐由多畴变为单畴。对单个磁性颗粒而言, 颗粒与颗粒之间由于易磁化方向不同, 磁矩的取向也是不同的。随着体积的减小, 颗粒中使得固定在某些易磁化方向的各向异性性能将变小, 因此热扰动能的作用相对变大, 当颗粒的体积减小到颗粒的各向异性性能远小于热扰动能时, 即颗粒尺寸小于相干长度时, 颗粒中的磁矩就不再有确定的方向, 这时颗粒的行为就会类似于顺磁性, 这样的现象称为超顺磁性。与顺磁性不同, 超顺磁的磁性体是磁矩均匀排列的单畴颗粒, 每个颗粒包含较大数目的原子, 整体磁矩也比顺磁磁矩大得多。超顺磁性有两个特征物理量, 一是出现超顺磁性具有一个临界体积 V_c , 在某个特定温度, 只有颗粒体积小于临界体积 V_c 才会变成超顺磁; 二是阻塞温度 T_b , 当温度大于 T_b 时, 颗粒出现超顺磁性, 当温度小于 T_b 时, 颗粒在

空间的随意转动将被阻塞, 会呈现铁磁性或亚铁磁性等磁滞现象。

第二是有限尺寸效应, 通常所谓尺寸效应即小尺寸效应, 指的是当物质颗粒的尺度变小到与光波波长、德布罗意波波长或透射深度等物理特征尺度相当甚至更小时, 晶体的周期性边界条件被破坏, 其比表面积会显著增加, 纳米颗粒表面层附近的原子密度减小, 导致声、光、电、磁、热等特性呈现新的物理性质的各种变化。纳米磁学中的有限尺寸效应, 特指的是随着颗粒尺度的减小, 材料中出现相应的临界磁相变温度的变化以及描述其变化的规律。二维的磁性薄膜或一维的颗粒就是研究有限尺寸效应的理想媒体。在数多的铁磁体中, 想观察到显著的居里温度的变化, 就要求极薄的膜。如 Co、Fe 的有限尺寸效应就是在单层薄膜中观察到的, 本来他们的居里点都大于 1 000 K, 但是在薄膜中已经达到 400 K 以下^[5]。

第三是交换偏置效应, 铁磁材料随着尺寸的减小, 伴随着比表面积的增大, 边界原子往往会出现严重的化学键缺失等情况, 也即表面的磁矩有序排列会残缺, 就会出现铁磁纳米颗粒的饱和磁化强度 M_s 降低和矫顽力 H_c 增大等现象, 这些性质使得铁磁纳米颗粒适合制备高剩磁 M_R 和高矫顽力 H_c 的功能材料。随着颗粒的进一步减小, 还会出现上面所述的超顺磁现象。铁磁和反铁磁的相互作用常常出现在核壳结构纳米结构如 $\text{Co}@\text{CoO}$ 等接触面较多的系统, 会因为两者的耦合作用在磁场的冷却下出现交换偏置效应, 可用于控制自旋阀的设计。

另外,两个分别为软磁和硬磁的铁磁相也能相互作用,其分别具有高磁化强度和高矫顽力的优点,利用耦合作用能制备出高磁能积的高级永磁材料。

3.1.2 实验研究

在实验研究方面,这里将重点介绍双元磁性纳米材料在磁学研究方面取得的主要进展。纳米材料的磁性与其形貌、成分和结构密不可分,可以通过控制形状各向异性来调控磁学性能,也可以通过改变产物结构来获得较大的磁晶各向异性系数,从而得到相应的铁磁性材料。比如目前报道的粒径范围是 5.6 ± 0.8 nm 的 Co@Au 合金纳米粒子^[58],其阻塞温度是 6 K, 2 K 下的矫顽力是 500 Oe;而相同粒径大小的 Co 纳米粒子的阻塞温度是 40 K, 2 K 下的矫顽力是 650 Oe。还有 Ag@Ni 核壳纳米线^[59],在该样品的磁滞回线中发现了非零的矫顽力,而一般 Ni 纳米粒子超顺磁行为的临界尺寸是 15 nm,而 Ag@Ni 纳米线的 Ni 壳的厚度仅有 5 nm,而侧面的尺度远大于 15 nm,由于存在大的各向异性,所以产生了多重磁畴,导致了 Ni 壳的铁磁行为。Ag@Ni 纳米线的饱和磁化强度是 33 emu/g,这个值低于块材 Ni 的饱和磁化强度 58.57 emu/g,但是高于 Ni 纳米纤维的饱和磁化强度 24.76 emu/g。其矫顽力 116 Oe,大于相同尺寸块材 Ni(0.7 Oe),小于 Ni 纳米线(180 Oe)和 Ni 纳米管(200 Oe)。在 50 nm 的 Au@Ni 核壳结构纳米粒子中^[60],Ni 壳层的厚度仅 8~10 nm,但是在室温下该材料却表现出铁磁性质,阻塞温度超过室温。而实验报道的 12.2 nm 的 Ni 纳米粒子却在室温下是超顺磁性的,阻塞温度仅有 70 K。这是由于有内部 Au 核的支撑,使得磁性成分体积增大,增强了该材料的抗热扰动的能力。室温的铁磁性质可以使该材料在催化应用中易于回收和再利用。这些都说明了双元金属材料的结合并非两种元素的简单组合,元素间的相互作用以及界面磁性质都有待进一步深入研究,以合成出更令人满意的材料。

双元金属纳米粒子的磁性可以通过两种元素的含量来调节,比如,上面提到的 Co@Ag^[61]和 Pd@Co^[62]纳米粒子,贵金属含量的增加对于粒子磁性起到增加的作用,但是更多的报道还是认为双元金属的磁性还是通过磁性元素的含量来调节。比如,在最近报道的 Ag@Ni 纳米粒子^[63]中,随着 Ni 含量的增多,粒子的饱和磁化强度越大。还有在 Ni@Au 纳米粒子^[60]中,Ni 核的尺寸越大,阻塞温度越高,饱和磁化强度越大。并且 Au 壳层高磁矩的保持起到了重要的作用,它可以保护 Ni 核不会形成反铁磁 NiO。这些实验结果与 DFT 计算 Pt_nCo_{55-n}合金材料得到的结果一致^[64],即随着 Co 含量的增加,磁矩增大。

3.2 其他介观特性研究进展

这部分重点介绍双元磁性纳米粒子的介观特性研究进展。双元磁性纳米材料具有的特异性质引起了人们的广泛关注。比如,饮用水的微生物污染对公共卫生产生了重要的影响,尤其是目前出现了由能够抵制多重抗菌剂的微生物造成的水传播疾病,更是对人类健康产生了严重威胁^[65]。实验表明纳米银具有很高的抗微生物活性^[66],在应对饮用水微生物污染方面起到了重要的作用。但是纳米银材料在使用过程中有难以控制和定位的缺点,为了解决这个问题,有人就尝试制成了 Co@Ag 核壳结构双元金属纳米材料^[61],仅需要很少量的 Ag 就能够达到预期的杀菌效果,达到了节约材料和成本的目的。而且利用 Co 核的磁性还能够实现定位和收集的作用。在实验中发现该材料在室温下表现出超顺磁性,并且随着 Ag 含量的增加,Co@Ag 纳米粒子的饱和磁化强度增大,表明在磁性方面,两种元素表现出协同作用,这个结果与 Pd@Co 核壳结构纳米材料^[62]是一致的。

还有人合成了 Ni@Ru 双元金属核壳纳米材料^[67],发现该材料对硼烷氨水解具有很强的催化性能,明显优于单一元素的催化活性,说明由于磁性元素 Ni 的存在对 Ru 的催化性能起到了协同作用。同时,在室温下该材料具有磁性,解决了该材料作为催化剂的回收问题,实现了材料的重复利用。人们对双元金属也做了一些改进,得到性质更加优越的材料。比如最近有报道在 Ni 纳米粒子的表面生长 Ag,生成 18 ± 5 nm 具有磁性和荧光性质的 Ni@Ag 双元金属纳米粒子^[68],在其外层再包覆一层对 pH 敏感的聚乙烯胶体壳层,应用于生物治疗。由于该纳米粒子具有磁性和荧光性质,所以在靶向定位治疗上具有很好的应用前景。最重要的是外面的包覆层不仅不会对双元金属纳米粒子的磁性有影响,而且可以增强纳米粒子对生物体酸碱度的适应,加强双元金属纳米粒子在生物医学方面的应用。还有人合成了 Ag/C/Ni 双壳层同轴纳米电缆^[69],这种材料作为催化剂其活化能要低于其他许多双元金属,更重要的是该材料的磁回收性质没有受到影响,在磁场的作用下可以轻松实现分离和回收。还有人合成了以 Cu-Co 复合物为核,Cu-Co 合金为壳层的复杂双元金属核壳纳米材料^[70],该材料不仅在催化方面表现出优异的性能,在电化学反应中催化效率是块材 Cu-Co 合金的 5 倍,而且饱和磁化强度也明显高于 Cu-Co 合金块材,所以该材料还可以成为一种软磁材料,具有广泛的应用前景。

4 结 语

磁性纳米材料在催化、能源、生物医学、磁存储、

吸波等领域有广泛的应用前景。目前,磁性纳米材料的控制合成和介观特性研究已经取得了一些实质性的进展。磁性纳米材料的合成方法已取得了广泛的研究,可以有效实现磁性纳米材料的可控合成及组装。磁性纳米材料的物理和化学性质严重依赖于纳米粒子的尺寸、形貌、结构等因素。因此发展高度可控且温和、简便的合成方法,在原子尺度上对磁性纳米粒子的结构和成分进行设计和剪裁,仍是当前纳米科技领域需要关注的重点。

非单一组分的磁性纳米粒子复合材料的可控合成和介观特性研究是本文重点评述的内容。对于非单一组分的磁性纳米粒子,由于组合了不同的无机金属组分,形成了不同的界面种类,并且元素间发生了磁交换耦合作用、电子转移和轨道耦合等相互作用,因此这样的复合结构纳米材料具有特殊的物理、化学性质,在磁学和催化等领域具有广泛的研究价值。采用有效的化学合成方法并通过改变反应条件调控材料的微结构,有效控制复合结构磁性纳米材料的尺寸、形貌、成分及表界面性质,从而实现其磁学、催化等介观性质的优化,仍是当前磁性纳米材料研究领域的热点。

设计合成新型的磁性纳米材料,从原子层次深刻了解材料的介观特性,推进其在磁学、催化、生物医学等领域的应用,具有重要的科学意义和应用价值,是今后磁性纳米材料的重要研究方向。

参考文献 References

- [1] Gallagher F A, Kettunen M I, Day S E, *et al.* *Nature* [J], 2008, 453(7197): 940-U73.
- [2] Hao R, Xing R J, Xu Z C, *et al.* *Adv Mater* [J], 2010, 22(25): 2 729-2 742.
- [3] Thomas C R, Ferris D P, Lee J H, *et al.* *J Am Chem Soc* [J], 2010, 132(31): 10 623-10 625.
- [4] Narayanan K B, Sakthivel N. *Adv Colloid Interfac* [J], 2011, 169(2): 59-79.
- [5] Wei S Y, Wang Q, Zhu J H, *et al.* *Nanoscale* [J], 2011, 3(11): 4 474-4 502.
- [6] Gao J H, Gu H W, Xu B. *Accounts Chem Res* [J], 2009, 42(8): 1 097-1 107.
- [7] Bigall N C, Parak W J, Dorfs D. *Nano Today* [J], 2012, 7(4): 282-296.
- [8] Jonker B T, Park Y D, Bennett B R, *et al.* *Phys Rev B* [J], 2000, 62(12): 8 180-8 183.
- [9] Skumryev V, Stoyanov S, Zhang Y, *et al.* *Nature* [J], 2003, 423(6942): 850-853.
- [10] Zeng H, Li J, Liu J P, *et al.* *Nature* [J], 2002, 420(6914): 395-398.
- [11] Li Y Q, Zhang G, Nurmikko A V, *et al.* *Nano Lett* [J], 2005, 5(9): 1 689-1 692.
- [12] Li G L, Mohwald H, Shchukin D G. *Chem Soc Rev* [J], 2013, 42(8): 3 628-3 646.
- [13] An K, Hyeon T. *Nano Today* [J], 2009, 4(4): 359-373.
- [14] Piao Y, Kim J, Bin Na H, *et al.* *Nat Mater* [J], 2008, 7(3): 242-247.
- [15] Liu J, Qiao S Z, Hu Q H, *et al.* *Small* [J], 2011, 7(4): 425-443.
- [16] Kwon S G, Hyeon T. *Accounts Chem Res* [J], 2008, 41(12): 1 696-1 709.
- [17] Laurent S, Forge D, Port M, *et al.* *Chem Rev* [J], 2008, 108(6): 2 064-2 110.
- [18] Jiang W Q, Yang H C, Yang S Y, *et al.* *J Magn Magn Mater* [J], 2004, 283(2-3): 210-214.
- [19] Deng Y, Wang L, Yang W, *et al.* *J Magn Magn Mater* [J], 2003, 257(1): 69-78.
- [20] Abu Mukh-Qasem R, Gedanken A. *J Colloid Interf Sci* [J], 2005, 284(2): 489-494.
- [21] Hyeon T, Lee S S, Park J, *et al.* *J Am Chem Soc* [J], 2001, 123(51): 12 798-12 801.
- [22] Wu M Z, Xiong Y, Jia Y S, *et al.* *Chem Phys Lett* [J], 2005, 401(4-6): 374-379.
- [23] Zhang Z T, Blom DA, Gai Z, *et al.* *J Am Chem Soc* [J], 2003, 125(25): 7 528-7 529.
- [24] Lee J, Zhang S, Sun S H. *Chem Mater* [J], 2013, 25(8): 1 293-1 304.
- [25] Dumestre F, Chaudret B, Amiens C, *et al.* *Science* [J], 2004, 303(5659): 821-823.
- [26] Sun S H, Murray C B. *J Appl Phys* [J], 1999, 85(8): 4 325-4 330.
- [27] Li M, Chen Y Z, Ji N, *et al.* *Mater Chem Phys* [J], 2014, 147(3): 604-610.
- [28] Suslick K S, Fang M M, Hyeon T. *J Am Chem Soc* [J], 1996, 118(47): 11 960-11 961.
- [29] Meffre A, Lachaize S, Gatel C, *et al.* *J Mater Chem* [J], 2011, 21(35): 13 464-13 469.
- [30] Murray C B, Sun S H, Gaschler W, *et al.* *Ibm J Res Dev* [J], 2001, 45(1): 47-56.
- [31] Hou Y L, Xu Z C, Sun S H. *Angew Chem Int Edit* [J], 2007, 46(33): 6 329-6 332.
- [32] Mourdikoudis S, Simeonidis K, Vilalta-Clemente A, *et al.* *J Magn Magn Mater* [J], 2009, 321(18): 2 723-2 728.
- [33] Lee N, Hyeon T. *Chem Soc Rev* [J], 2012, 41(7): 2 575-2 589.
- [34] Ling D S, Hyeon T. *Small* [J], 2013, 9(9-10): 1 450-1 466.
- [35] Sun S H, Zeng H, Robinson D B, *et al.* *J Am Chem Soc* [J], 2004, 126(1): 273-279.
- [36] Shan A X, Wu X, Lu J, *et al.* *Crystengcomm* [J], 2015, 17

- (7): 1 603–1 608.
- [37] Buonsanti R, Milliron D J. *Chem Mater*[J], 2013, 25(8): 1 305–1 317.
- [38] Jing R, Shan A X, Wang R M, et al. *Crystengcomm*[J], 2013, 15(18): 3 587–3 592.
- [39] Zhang N, Shan A X, Wang R M, et al. *Crystengcomm*[J], 2012, 14(4): 1 197–1 200.
- [40] Prins R, Bussell M E. *Catal Lett*[J], 2012, 142(12): 1 413–1 436.
- [41] Brock S L, Senevirathne K. *J Solid State Chem*[J], 2008, 181(7): 1 552–1 559.
- [42] Duan S B, Wang R M. *Prog Nat Sci-Mater*[J], 2013, 23(2): 113–126.
- [43] Huang L F, Shan A X, Li Z P, et al. *Crystengcomm*[J], 2013, 15(13): 2 527–2 531.
- [44] Wang D S, Li Y D. *J Am Chem Soc*[J], 2010, 132(18): 6 280–+.
- [45] Duan S B, Wang R M. *Npg Asia Mater*[J], 2014, 6.
- [46] Sun S H, Murray C B, Weller D, et al. *Science*[J], 2000, 287(5460): 1 989–1 992.
- [47] Shan A X, Chen Z C, Li B Q, et al. *J Mater Chem A*[J], 2015, 3(3): 1 031–1 036.
- [48] Hou Y L, Xu Z C, Peng S, et al. *Adv Mater*[J], 2007, 19(20): 3 349–+.
- [49] Yang C, Jia L H, Wang S G, et al. *Sci Rep-Uk*[J], 2013, 3.
- [50] Yu L Q, Yang C, Hou Y L. *Nanoscale*[J], 2014, 6(18): 10 638–10 642.
- [51] Liu F, Hou Y L, Gao S. *Chem Soc Rev*[J], 2014, 43(23): 8 098–8 113.
- [52] Liu F, Zhu J H, Yang W L, et al. *Angew Chem Int Edit*[J], 2014, 53(8): 2 176–2 180.
- [53] Zeng H, Li J, Wang Z L, et al. *Nano Lett*[J], 2004, 4(1): 187–190.
- [54] Yu Y S, Sun K W, Tian Y, et al. *Nano Lett*[J], 2013, 13(10): 4 975–4 979.
- [55] Hou Y, Sun S, Rong C, et al. *Appl Phys Lett*[J], 2007, 91(15).
- [56] Liu C, Wu X W, Klemmer T, et al. *Chem Mater*[J], 2005, 17(3): 620–625.
- [57] Liang W I, Zhang X W, Zan Y L, et al. *J Am Chem Soc*[J], 2015, 137(47): 14 850–14 853.
- [58] Robinson I, Tung L D, Maenosono S, et al. *Nanoscale*[J], 2010, 2(12): 2 624–2 630.
- [59] McKiernan M, Zeng J, Ferdous S, et al. *Small*[J], 2010, 6(17): 1 927–1 934.
- [60] She H D, Chen Y Z, Chen X Z, et al. *J Mater Chem*[J], 2012, 22(6): 2 757–2 765.
- [61] Alonso A, Vignes N, Munoz-Berbel X, et al. *Chem Commun*[J], 2011, 47(37): 10 464–10 466.
- [62] Alonso A, Macanas J, Shafir A, et al. *Dalton T*[J], 2010, 39(10): 2 579–2 586.
- [63] Guo J L, Wang X L, Miao P L, et al. *J Mater Chem*[J], 2012, 22(24): 11 933–11 942.
- [64] Piotrowski M J, Piquini P, Da Silva J L F. *J Phys Chem C*[J], 2012, 116(34): 18 432–18 439.
- [65] Ruparelia J P, Chatterjee A K, Duttgupta S P, et al. *Acta Biomater*[J], 2008, 4(3): 707–716.
- [66] Law N, Ansari S, Livens F R, et al. *Appl Environ Microb*[J], 2008, 74(22): 7 090–7 093.
- [67] Chen G Z, Desinan S, Nechache R, et al. *Chem Commun*[J], 2011, 47(22): 6 308–6 310.
- [68] Wu W T, Shen J, Gai Z, et al. *Biomaterials*[J], 2011, 32(36): 9 876–9 887.
- [69] Wen M, Sun B L, Zhou B, et al. *J Mater Chem*[J], 2012, 22(24): 11 988–11 993.
- [70] Ahmed J, Ganguly A, Saha S, et al. *J Phys Chem C*[J], 2011, 115(30): 14 526–14 533.

(编辑 惠 琼)