

多孔 SiO_2 包裹磁性纳米颗粒 Fe_3O_4 的制备与表征^{*}

雷洁梅 吕柳 刘玲 许小亮[†]

(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

(2010 年 4 月 6 日收到; 2010 年 5 月 3 日收到修改稿)

采用加热分解油酸铁法制备了 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒, 并用有机模板和反相微乳液相结合的方法将磁性纳米颗粒包裹在多孔二氧化硅中. 用红外光谱 (FTIR) 研究了不同的处理方式对油酸铁表面官能团的影响及油酸的反应浓度和加热分解油酸铁的过程中升温速率对 Fe_3O_4 纳米颗粒的影响. 结果表明, 用乙醇和丙酮处理后的固态蜡状油酸铁表面的油酸基团会受到损害, 将不利于加热分解时形成单分散性的 Fe_3O_4 纳米颗粒. 加热分解油酸铁的升温速率对 Fe_3O_4 纳米颗粒的形成影响不大, 而当改变油酸的浓度后, Fe_3O_4 的 Fe-O 的弯曲振动吸收 570cm^{-1} 特征峰有明显的增强. X 射线衍射仪 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 和超量子干涉仪 (SQUID) 结果表明 Fe_3O_4 纳米颗粒为立方尖晶石结构, 并且具有良好的单分散性和超顺磁性, 用多孔 SiO_2 可同时包裹多个 Fe_3O_4 颗粒.

关键词: Fe_3O_4 纳米颗粒, 多孔 SiO_2 包裹, 反相微乳液法, 油酸铁

PACS: 75.20.-g, 75.75.+a, 78.30.-j

1. 引言

因其独特的磁化功能, 磁性纳米材料在磁记录、磁流体、生物医学、吸附材料等领域均有广泛的应用前景^[1-9]. 以生物医学领域为例, 已将其应用于核磁共振成像, 药物传输以及磁热疗^[10-12]. 然而没有表面保护的磁性纳米颗粒很容易团聚, 并和空气或溶剂中的氧气发生反应. 采用 SiO_2 对磁性纳米粒子进行表面包覆和改性, 可以很好的解决团聚和氧化的问题, 而且还可以带来许多新的功能. SiO_2 包覆磁性纳米粒子 Fe_3O_4 不仅可以增加磁性纳米粒子的化学稳定性和磁稳定性, 还可以提供一个具有生物兼容性的表面, 其表面大量的羟基可以连接新的官能基团, 具有良好的生物相溶性便于将磁性纳米粒子应用于磁靶向药物和磁热肿瘤治疗.

目前, 制备磁性纳米颗粒 Fe_3O_4 的方法很多, 与已经大量采用的共沉淀法、微乳液法、溶胶-凝胶法及水热法等^[13-16] 相比, 本文采用的热分解油酸铁法^[17] 可以得到尺寸可控、分布更加均匀的 Fe_3O_4 纳米颗粒. SiO_2 包裹 Fe_3O_4 的方法主要有溶胶-凝胶法和微乳液法^[18,19]. Yi 等^[19] 采用微乳液法实现了无孔 SiO_2 包裹磁性纳米粒子. 在这种方法的基础上,

本文将有机模板与微乳液法相结合, 即在包裹的同时通过乙酸乙酯 (EtOAc) 将十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 模板除去, 从而实现了多孔 SiO_2 一次性包裹多个 Fe_3O_4 颗粒.

2. 实验

2.1. 油酸铁的制备

将 10.8 g 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 60 ml 的去离子水中, 与 36.5 g 的油酸钠、80 ml 的乙醇及 140 ml 的正己烷混合搅拌 0.5 h, 至油酸钠溶解, 再分别在氩气和空气氛围下将上述溶液加热到 70°C , 搅拌 4 h 后, 上层红褐色的有机层中包含油酸铁, 经分离后用去离子水清洗干燥. FeOl-1, FeOl-2 分别是在氩气和空气下制备得到的油酸铁, FeOl-3 是将 FeOl-1 用乙醇丙酮处理后再清洗干燥得到的油酸铁. 为选用合适的油酸铁制备 Fe_3O_4 , 先对油酸铁做了红外光谱 (FTIR) 分析.

2.2. 磁性纳米颗粒 Fe_3O_4 的制备

取上面制备好的油酸铁 FeOl-2 1.85 g, 油酸 0.96 ml, ODE (十八烯) 10 ml, 混合于三颈烧瓶中,

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 50872129) 和国家重点基础研究发展计划 (973) (批准号: 2006CB302900) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xlxu@ustc.edu.cn

此时油酸的浓度约为 0.28 mol/L, 在氩气氛围下加热到 60 °C, 使油酸铁溶解, 再加热到 320 °C, 保持 10 min. 自然冷却到室温, 将反应后的黑色溶液离心清洗, 得到磁性纳米颗粒 Fe_3O_4 . 控制升温速率和油酸铁的反应浓度后对生成的 Fe_3O_4 纳米颗粒进行了 FTIR 分析, A 样品是油酸铁 FeOl-1, B 样品是快速升温 (52 °C/min) 得到的 Fe_3O_4 纳米颗粒, C 样品是缓慢升温 (3.3 °C/min) 得到的 Fe_3O_4 纳米颗粒, D 样品是改变减少油酸的浓度为 0.09 mol/L (加入油酸的量改为 0.32 ml), 并快速升温后得到的 Fe_3O_4 纳米颗粒, 我们对样品 D 还进行了 X 射线衍射 (XRD) 分析和 TEM (透射电子显微镜) 表征.

2.3. 多孔 SiO_2 包裹 Fe_3O_4 纳米颗粒的制备

将 7.5 mg 的 Fe_3O_4 溶解于 0.5 ml 的氯仿中, 取 0.1 g 的 CTAB 超声溶解于 5 ml 的去离子水中, 然后将 Fe_3O_4 的氯仿溶液滴加到 CTAB 的水溶液中形成油包水的反相微乳液, 再用水浴法加热到 60 °C, 保持 10 min, 使氯仿蒸发掉, 从而产生 Fe_3O_4 纳米颗粒水溶液. 取上述的溶液 0.5 ml, 加蒸馏水稀释到 10 ml, 再依次加入 0.3 ml 的氨水 (25%), 0.05 ml 的 TEOS 及 0.5 ml 的 EtOAc, 剧烈振荡 30 s, 反应 3 h, 离心后将沉降物用乙醇清洗三次, 最终用酸性乙醇清洗, 除去有机物, 最终得到多孔 SiO_2 包裹的 Fe_3O_4 , 用 TEM 对其进行了表征.

3. 结果与讨论

通过红外光谱谱线的形状、吸收峰的位置以及特征吸收峰的强度等可以进行化学定性和定量分析, 从而确定某种化学组分的存在及其含量. 下面首先分析不同制备条件下得到的油酸铁的 FTIR 谱, 如图 1 所示.

没有经过任何处理而直接清洗干燥的油酸铁 FeOl-1, FeOl-2 是黏滞的胶体状, 经过乙醇, 丙酮处理后再清洗干燥的油酸铁 FeOl-3 呈固态蜡状. 据报道金属羧酸盐的反对称振动特征 IR 峰位于 1650—1510 cm^{-1} 之间、对称振动特征 IR 峰位于 1400—1280 cm^{-1} 之间^[20], 这三个样品的 FTIR 谱中都包含了位于这两个区间强的 $\nu(\text{COO}^{-1})$ 峰: 1444, 1519, 1608 及 1711 cm^{-1} , 其中 1444, 1519 和 1608 cm^{-1} 归因于油酸铁中的羧酸基团的振动, 1711 cm^{-1} 为油酸钠水解产生的油酸中羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的振动, 说明油

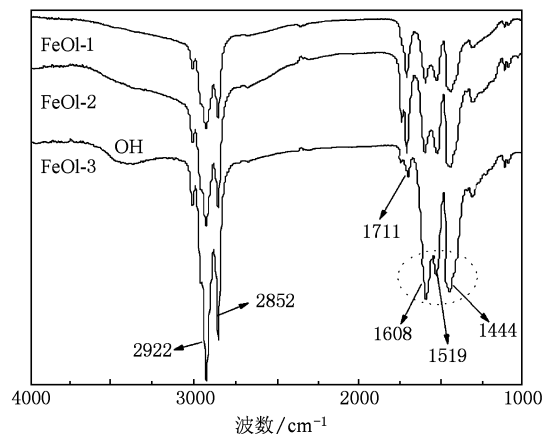
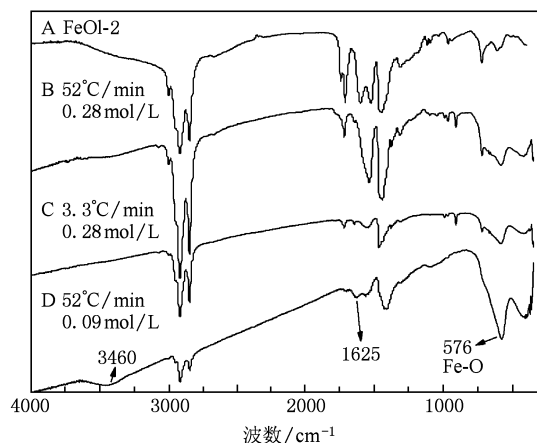
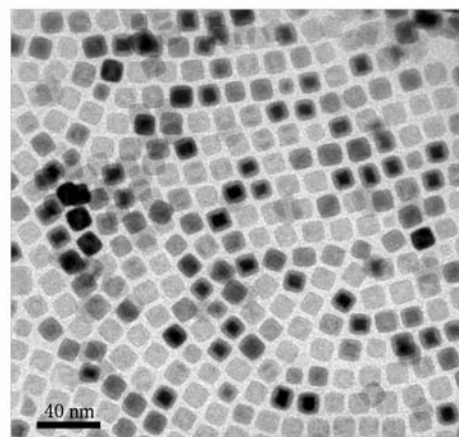


图1 油酸铁的 FTIR 谱图

酸铁的表面存在一些油酸基团. 在 2922 和 2852 cm^{-1} 处的特征吸收峰是由 $-\text{CH}_2-$ 中的 $\text{C}-\text{H}$ 的对称和不对称振动所致^[21-24]. FeOl-3 中在 3589 cm^{-1} 处的特征吸收峰是乙醇中的自由 $-\text{OH}$ 基团的震动所致^[14]. 从上述三条曲线的对比可以看出, FeOl-1, FeOl-2 的 FTIR 谱线十分相似, 由于油酸铁含有的是三价铁, 不存在被氧化的问题, 因而制备油酸铁的过程可以选择在空气的环境下进行. 与 FeOl-1, FeOl-2 的谱线相比, FeOl-3 的油酸羰基特征峰明显减弱, 同时油酸铁的几个特征峰加强, 而且 FeOl-3 是蜡状固态的, 这些说明了乙醇和丙酮可以除掉油酸铁表面的油酸基团以及某些杂质, 使油酸铁更纯净. 我们却选用在下空气氛围中制备而没有经过任何处理的表面有油酸基团的油酸铁 (FeOl-2) 作为前驱物, 这是因为油酸铁表面的油酸基团既可以作为油酸铁分解过程中的一个改性剂, 更有利于形成单分散性的 Fe_3O_4 纳米颗粒, 又可以作为 Fe_3O_4 纳米颗粒形成过程中除了 OED 的一个额外的稳定剂.

图 2 为加热分解在空气氛围下制备的油酸铁 (FeOl-2) 得到的 Fe_3O_4 纳米颗粒的红外光谱图, 其中 B, C 最终得到的是黏稠的黑色胶体, D 最终得到的是黑色的粉末. 从图中可以看出, B, C, D 均出现了 575 cm^{-1} 特征吸收峰, 是 Fe_3O_4 中 $\text{Fe}-\text{O}$ 键的振动所致^[25], 说明这三种方法均使油酸铁分解产生了 Fe_3O_4 . B, C 相比, $\text{Fe}-\text{O}$ 键的振动吸收峰的强度没有明显的变化, 即升温速率对 Fe_3O_4 产率影响不大. 然而, 现在文献一般采用的都是缓慢升温 (3.3 °C/min), 认为这样有利于将 Fe_3O_4 的成核与生长过程有效地分开来, 从而得到单分散性的 Fe_3O_4 纳米颗粒, 但是根据文献^[20], 成核温度和生

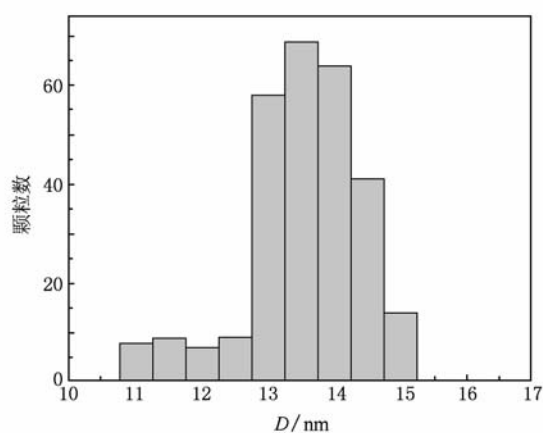
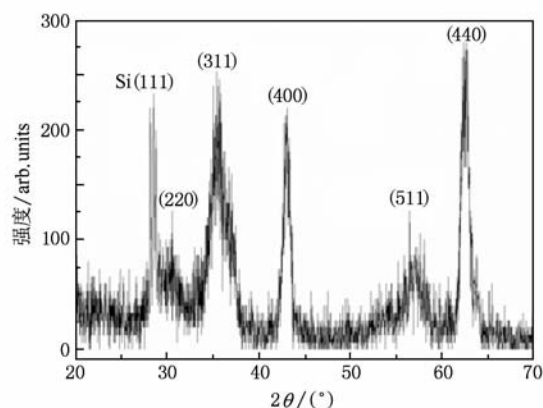
图2 Fe_3O_4 的 FTIR 谱图图3 Fe_3O_4 的 TEM 图

长温度相差还不到 10°C , 所以可以认为通过控温速率来实现这两个过程的分离作用并不明显, 这里 Fe_3O_4 的 FTIR 谱图和下面的样品 D 的 TEM 图将共同说明升温的速率并不会影响其形成和单分散性, 改变油酸铁的浓度后, 从 D 中发现 Fe—O 键的振动峰明显增强, 说明选择合适的反应物浓度有利于 Fe_3O_4 产率的提高. D 中还出现了 3460 cm^{-1} 及 1625 cm^{-1} 两个峰, 这是由于 Fe_3O_4 表面物理吸附上的水分子和表面的活性—OH 基团的伸缩和弯曲振动引起的^[20], 由于表面存在活性—OH 基团的 Fe_3O_4 更容易包裹上 SiO_2 ^[26]. 因而随后的包裹过程我们选用样品 D.

图3是样品D的TEM图, 图4是其颗粒的尺寸分布柱状图, 从中可以看到快速升温后得到的 Fe_3O_4 纳米颗粒具有很好的单分散性, 平均尺寸和标准差为 $(13.53 \pm 0.87)\text{ nm}$.

为了揭示 Fe_3O_4 纳米晶的结构, 对样品D进行了XRD分析, 如图5, 从中可以明显的看到硅衬底的(111)晶面的衍射峰, 晶面(311), (440), (220)的特征衍射峰的位置和标准立方尖晶石结构的 Fe_3O_4 粉末XRD数据相一致. 据此, 我们可以确定该样品即为立方尖晶石结构的 Fe_3O_4 纳米颗粒. 根据 Scherrer 公式 $D = k\lambda/\beta\cos\theta$, 其中对于立方结构 $k = 0.94$, $\lambda = 0.154056\text{ nm}$, β 为半高宽(单位为rad), θ 为布拉格衍射角, D 为晶体的平均粒径. 计算得到 Fe_3O_4 晶粒尺寸为 13.96 nm , 与TEM图中看到的 Fe_3O_4 的尺寸相符.

图6为采用超导量子干涉仪(SQUID)测量的 Fe_3O_4 纳米颗粒在 300 K 的磁滞回线, 可以看出该磁滞回线基本呈一条曲线, 剩余磁化强度 $M_r = 0$, 矫

图4 Fe_3O_4 颗粒的尺寸分布柱状图图5 Fe_3O_4 的 XRD 图

顽力 $H_c = 0$, 几乎没有磁滞, 表现出很好的超顺磁性. 超顺磁性纳米粒子由于具有在生物体内的特异性分布以及在外加磁场下可控运动的特点, 已被应用于磁共振成像, 肿瘤细胞的富集、分离、药物的磁

靶向以及肿瘤的磁流体过热治疗等诸多方面. 我们知道, 通常情况下磁性材料都是由很多磁畴组成, 每个磁畴的易磁化方向不同, 所以形成了磁滞, 但是当 Fe_3O_4 颗粒的尺寸小于 30 nm 时, 每个单粒子呈单畴状态, 因此, 基本上没有了磁滞而具有超顺磁性. 即在磁场中有较强磁性, 无外加磁场时磁性很快消失而防止其被永久磁化.

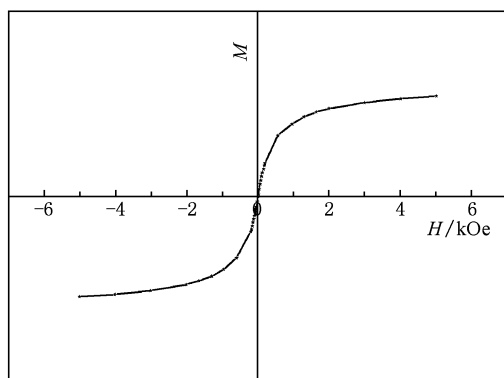


图6 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒的磁滞回线

1982 年 Boutnonet 等首先在油包水的反相微乳液的水核中制备出 Pt, Pd, Rh 等金属团簇微粒, 开拓了一种新的纳米材料的制备方法^[27]. 本文中的反相微乳液是由表面活性剂 CTAB, 油相氯仿和水组成. 在一定的配比范围内, 氯仿和水这两种互不相溶的溶剂可以在在表面活性剂 CTAB 的作用下形成澄清透明的水包油的反相微乳液. 为了在 Fe_3O_4 表面包裹上多孔的 SiO_2 , 首先, 要将表面附有油酸分子的油溶性 Fe_3O_4 转移到水相中, 此时, 形成反相微乳液的过程十分关键, 实验发现只有在不断的搅拌下将 Fe_3O_4 的氯仿溶液缓慢地逐滴滴入溶解了 CTAB 水溶液中, 才能形成稳定的水包油的反相微乳液, 然后蒸发掉氯仿, 将 Fe_3O_4 转移到水相中, 再在碱性环境下, TEOS 以 CTAB 为模板水解生成 SiO_2 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 并包裹上 Fe_3O_4 , 同时用 EtOAc 将模板 CTAB 去掉, 形成多孔的 SiO_2 , CTAB 在这里起着相转移和有机模板的双重作用. 包裹过程机理如图 7 所示.

图 8 为多孔二氧化硅包裹 Fe_3O_4 的透射电镜照片, 其中大部分的 SiO_2 小球都包裹了一个或几个单分散的 Fe_3O_4 纳米颗粒. 并且不存在没有包裹 SiO_2 的磁性纳米颗粒, 说明这种包裹方法是十分高效的. 二氧化硅椭球的长径约为 160 nm, 短径约为 120 nm, 尺寸较均匀, 满足药物和基因载送进入生物体

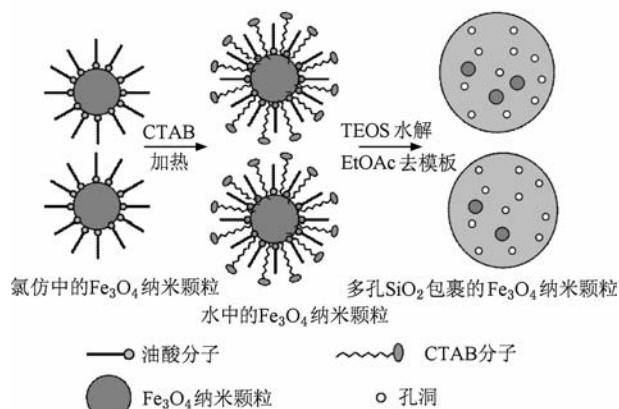


图7 多孔 SiO_2 包裹磁性纳米颗粒 Fe_3O_4 的过程

细胞时对 SiO_2 粒径的要求. 从中还可以清楚地看到二氧化硅球上的孔洞, 这些空洞更利于药物传送, 并且还有利于将荧光量子点的嫁接或者镶嵌其中, 从而达到实现荧光和磁性双功能的目的.

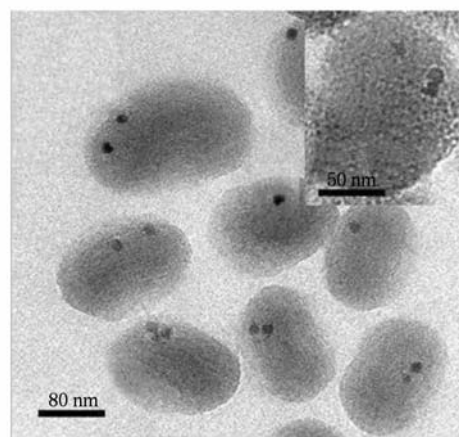


图8 多孔二氧化硅包裹 Fe_3O_4 时的 TEM 图

4. 结 论

我们首先用热分解油酸铁的方法制备了尖晶石立方结构 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒, 此种制备方法不仅便宜, 而且无毒. 通过研究不同处理方式后得到的油酸铁的 FTIR 谱图, 和不同实验条件下得到的 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒 FTIR 谱图得到了最佳的制备 Fe_3O_4 的方案. TEM 图证实了此种方式制备的纳米颗粒单分散性很好. 随后又将有机模板和反相微乳液法很好的结合在一起, 实现了在 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒的表面包裹上多孔二氧化硅, 此法不仅操作简单, 且对实验条件要求不苛刻, TEM 图证实了这种包裹工艺是高效可行的.

- [1] Yu D L, Du Y W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 930 (in Chinese)
[于冬亮、都有为 2005 物理学报 **50** 2775]
- [2] Meldrum F C, Heywood B R, Mann S 1992 *Science* **257** 522
- [3] Yang J H, Ma S C, Xu Y 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1674
- [4] Wang J Z, Fang Q Q 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3186 (in Chinese)
[汪金芝、方庆清 2004 物理学报 **53** 3186]
- [5] Ao Q, Zhang W L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1135 (in Chinese)
[敖 琪、张瓦利 2007 物理学报 **56** 1135]
- [6] Zhang H, Liu X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4970 (in Chinese)
[张 弘、刘 曦 2009 物理学报 **58** 4970]
- [7] Jaiswal J K, Mattoussi H, Matthew Mauro J, Simon S M 2003
Nat. Biotechnol. **21** 47
- [8] Sun S, Murray C B, Weller D, Folks L, Moser A 2000 *Science*
287 1989
- [9] Harisinghani M G, Barentsz J, Hahn P F 2003 *Engl. J. Med.*
348 2491
- [10] Jordan A, Scholz R, Wust P 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **194**
185
- [11] Souza K C, Mohallem N D S, Sousa E M B 2010 *J. Sol-Gel.
Sci. Technol.* **53** 418
- [12] Kim J, Lee J E, Lee J 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 688
- [13] He Z W, Zhen C M, Lan W, Wang Y Y 2003 *Acta Phys. Sin.*
52 3130 (in Chinese) [何志巍、甄聪棉、兰 伟、王印月
2003 物理学报 **52** 3130]
- [14] Li S F, Wang T, Wang Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3100 (in
Chinese) [李发伸、王 涛、王 颖 2005 物理学报 **54** 3100]
- [15] López-Quintela M A, Rivas J 1993 *J. Colloid Interface Sci.* **158**
446
- [16] Xu J, Yang H B, Fu W Y 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **309**
307
- [17] Park J, An K, Hwang Y 2004 *Nat. Mater.* **3** 891
- [18] Lu Y, Yin Y D, Mayers B T, Xia Y N 2002 *Nano Lett.* **2** 183
- [19] Yi D K, Selvan T, Lee S S 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 4990
- [20] Bronstein L M, Huang X L, Retrum J 2007 *Chem. Mater.* **19**
3624
- [21] Lin C L, Lee C F, Chiu W Y 2005 *J. Colloid Interface Sci.* **291**
411
- [22] Söderlind F, Pedersen H 2005 *J. Colloid Interface Sci.* **288** 140
- [23] Zhang L, He R, Gu H C 2006 *App. Surf. Sci.* **253** 2611
- [24] Tao K, Dou H J, Sun K 2006 *Chem. Mater.* **18** 5273
- [25] Waldron R D 1955 *Phys. Rev.* **99** 1727
- [26] Wu H X, Wang T J, Jin Y 2007 *Ind. Eng. Chem. Res.* **46** 761
- [27] Boutonnet M, Kizling J, Stenius P, Maire G 1982 *Colloids Surf.*
5 209

Preparation and characterization of magnetic nanoparticles of Fe_3O_4 coated with mesoporous SiO_2 *

Lei Jie-Mei Lü Liu Liu Ling Xu Xiao-Liang[†]

(Department Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 6 April 2010; revised manuscript received 3 May 2010)

Abstract

We prepared the magnetic nanoparticles of Fe_3O_4 from thermal decomposition of the Fe oleates precursors synthesized by iron chlorides and sodium oleate, and the SiO_2 -coated Fe_3O_4 nanoparticles by combining the reverse microemulsion and organic template methods. FTIR was adopted to investigate the surface of Fe oleate under different treatments, and the growth of Fe_3O_4 nanoparticles with different reactant concentrations of oleic acid and heating rates. The results indicated that the superficial oleic acid of the waxy solid Fe oleates after extraction from ethanol and acetone was partially removed, which impairs the formation of monodispersion Fe_3O_4 nanoparticles. The effect of heating rate on the growth of nanoparticles was weak compared with that of the concentration of Fe oleates. When the concentration of oleic acid is 0.09 mol/L, a characteristic peak of Fe_3O_4 at 576 cm^{-1} (assignable to the bending vibrations of Fe-O) is enhanced significantly. The XRD (X-ray diffraction) spectra, TEM (transmission electron microscopy) images and SQUID (superconducting quantum interference device) confirmed that the Fe_3O_4 nanoparticles are spinel cubic crystal and have a good monodispersity and super-paramagnetism. What's more, the TEM of SiO_2 -coated Fe_3O_4 nanoparticles also confirmed that the Fe_3O_4 nanoparticles were well coated by mesoporous SiO_2 .

Keywords: Fe_3O_4 nanoparticles, mesoporous SiO_2 coating, reverse microemulsion, Fe oleates

PACS: 75.20.-g, 75.75.+a, 78.30.-j

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50872129) and the National Basic Research Program of China (973) (Grant No. 2006CB302900).

[†] Corresponding author. E-mail: xlxu@ustc.edu.cn