

空心  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球的制备及超顺磁性

李文宇 霍格 黄岩 董丽娟 卢学刚

Synthesis and superparamagnetism of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hollow nano-microspheres

Li Wen-Yu Huo Ge Huang Yan Dong Li-Juan Lu Xue-Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 177501 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180579

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180579>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I17>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

预退火时间对  $\text{Fe}_{80.8}\text{B}_{10}\text{P}_8\text{Cu}_{1.2}$  非晶合金微结构及磁性能的影响

Effects of relaxation time on local structural and magnetic properties of  $\text{Fe}_{80.8}\text{B}_{10}\text{P}_8\text{Cu}_{1.2}$  amorphous alloy

物理学报.2017, 66(16): 167501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.167501>

基于电子顺磁共振的锶铁氧体磁特性研究

Study on magnetic properties of strontium ferrite based on the technology of electron paramagnetic resonance

物理学报.2015, 64(10): 107502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107502>

强磁场对不同厚度 Fe-Ni 纳米多晶薄膜的生长过程及磁性能的影响

Effects of high magnetic field on the growth and magnetic properties of Fe-Ni nano-polycrystalline thin films with different thickness values

物理学报.2015, 64(6): 067502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067502>

稀土掺杂对钴铁氧体电子结构和磁性能影响的理论研究

Theoretical study on the influence of rare earth doping on the electronic structure and magnetic properties of cobalt ferrite

物理学报.2015, 64(3): 037501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.037501>

超导磁体剩余磁场对软磁材料测试的影响

Effect of superconducting magnet remanence on the soft magnetic material measurements

物理学报.2014, 63(4): 047502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.047502>

空心 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球的制备及超顺磁性\*李文宇<sup>1)</sup> 霍格<sup>3)</sup> 黄岩<sup>2)</sup> 董丽娟<sup>1)</sup> 卢学刚<sup>2)†</sup>

1) (山西大同大学固体物理研究所, 大同 037009)

2) (西安交通大学理学院, 物质非平衡合成与调控教育部重点实验室, 西安 710049)

3) (深圳大学材料学院, 深圳 518061)

(2018年3月30日收到; 2018年5月16日收到修改稿)

采用水热控制合成法, 以六水三氯化铁、柠檬酸钠和尿素为原料, 聚丙烯酰胺为稳定剂, 200 °C下反应12 h制备得到了超顺磁性空心 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球. 通过X射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜对样品的结构和形貌进行表征, 并采用振动样品磁强计测试了样品的磁性能. 结果表明: 所得样品为具有尖晶石结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球, 尺寸为160 nm左右, 呈分等级结构, 即整个微球由粒径约18 nm的初级晶粒自组装堆叠而成; 室温下表现为典型的超顺磁性, 且饱和磁化强度为73.3 emu/g (1 emu/g=1 A·m<sup>2</sup>/kg), 这种高饱和磁化强度可以由其初级晶粒晶化程度高且粒径较大以及这种特殊的二次自组装结构进行解释. 这种 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球为疏松多孔的空心球状结构, 具有粒径分布均匀、分散性良好和超顺磁性的特点, 在药物靶向运输和肿瘤热疗中有潜在的应用.

**关键词:** 水热法, 空心 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球, 分等级结构, 超顺磁性

**PACS:** 75.50.-y, 75.20.-g, 75.75.Jn

**DOI:** 10.7498/aps.67.20180579

## 1 引言

近些年来, 磁性纳米材料因其特殊的小尺寸效应、表面效应和量子尺寸效应等, 具备普通材料所不具备的特殊磁学性质, 而备受关注<sup>[1-5]</sup>. 其中,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 是磁性材料中应用最为广泛的一种<sup>[6-11]</sup>. 当 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的尺寸小于30 nm时, 外加磁场产生的磁取向力就无法抵抗纳米颗粒内部热骚动的干扰, 此时, 这类纳米颗粒就表现出一种特殊的磁学性质, 即超顺磁性<sup>[12,13]</sup>.

超顺磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒以其无毒、良好的生物相容性、独特的磁靶向特性以及在交变磁场中易于产热等性质, 被广泛应用于生物医疗中<sup>[14,15]</sup>. 因此, 制备出单分散、超顺磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒就成为研究的热点<sup>[16-18]</sup>. 例如, 秦润华等<sup>[19]</sup>利用化学共沉淀法制备出平均粒径为10 nm的超顺磁

性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子, 并探讨了 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 由块状的亚铁磁性向纳米级超顺磁性转变的原因. 柏玮等<sup>[20]</sup>通过共沉淀一步法成功制备出外包葡聚糖的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒, 测得整体粒径为20—35 nm, 核心粒径为5 nm, 该粒子可以作为磁共振成像反义基因载体. 然而, 传统方法制备的超顺磁性纳米颗粒尺寸都较小, 饱和磁化强度较低, 增加磁性颗粒尺寸虽然可以提高材料的饱和磁化强度, 但尺寸增大会导致超顺磁特性的丧失, 不利于 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒靶向运输. 而制备得到具有分等级结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球, 一方面保留了初级粒子的小尺寸特性, 超顺磁性可以实现, 另一方面通过自组装形成尺寸较大的二次结构, 又可提高其饱和磁化强度, 进而保证磁性微球在外磁场中的迅速反应. 此外, 如果将这种磁性微球做成空心结构, 那么它具有的比表面积大、密度小、空心结构易于载药的特点, 会使其研究价值更加显著. 为此, 本文采用水热控制合

\* 国家自然科学基金(批准号: 51172178)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xglu@xjtu.edu.cn

成法, 制备具有分等级结构的超顺磁性空心  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球, 并对其空心结构和超顺磁特性进行深入研究.

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

试剂: 六水三氯化铁 ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、柠檬酸三钠、尿素 (Urea)、聚丙烯酰胺 (PAM)、无水乙醇、去离子水, 以上试剂均为分析纯.

仪器: HC-2062 高速离心机, 磁力加热搅拌器, 超声波清洗机, 电热恒温干燥箱, 反应釜 (50 mL), 真空干燥箱, 量筒 (5 mL, 25 mL), 烧杯 (若干).

### 2.2 超顺磁性空心 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球的制备

称取 0.27 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  放入烧杯中, 超声搅拌 10 min 使其在 40 mL 的去离子水中充分溶解, 呈淡黄色液体; 之后分别加入 0.88 g 柠檬酸三钠, 0.36 g Urea, 0.35 g PAM, 各磁力搅拌 20 min. 将上述溶液转移至 50 mL 聚四氟乙烯为衬底的不锈钢反应釜中密封, 放进电热恒温干燥箱中, 设定温度 200 °C 反应 12 h. 随后冷却至室温, 将得到的黑色磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  用无水乙醇反复超声离心清洗 5 次, 以去除反应物等杂质, 最后将其放入 50 °C 的真空干燥箱中烘干待用.

### 2.3 测试与表征

采用德国 Bruker 公司生产的型号为 d8-advance 3.0 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行物相分析; 利用日本电子的 JSM-7000F 型扫描电子显微镜 (SEM) 进行样品的表面形貌分析; 选用日本电子公司生产的 JEOL-2000x 型透射电子显微镜 (TEM) 观测样品的形貌; 用美国 Lake Shore 公司的振动样品磁强计 (VSM) 测试样品的静态磁学性能.

## 3 结果与讨论

### 3.1 空心 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球的物性分析

#### 3.1.1 XRD 分析

图 1 为样品的 XRD 分析结果, 可以看出  $2\theta$  角为 31.3°, 35.6°, 43.1°, 57.1°, 62.8° 处的衍射峰分

别对应立方相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 (220), (311), (400), (511), (440) 晶面的衍射峰. 所得图谱与国际粉末联合会提供的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  标准 PDF 卡 (JCPDS card No. 19-0629) 中的 XRD 图谱的特征峰一致, 且无杂峰出现, 确定所得纳米微球为具有尖晶石结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 且微球纯净, 结晶度好. 另外, 根据 Scherrer 公式  $d = \kappa\lambda / (B \cos \theta)$  (其中  $d$  为晶体直径,  $B$  为衍射峰半高全宽度,  $\lambda$  为 X 射线波长,  $\theta$  为衍射对应角度,  $\kappa$  为比例常数), 利用  $2\theta = 35.6^\circ$  最强衍射峰的半高全宽度, 可以计算平均晶粒尺寸为 18.5 nm, 这一值说明实验制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径在超顺磁临界尺寸范围内, 保证了纳米微球超顺磁特性的实现.

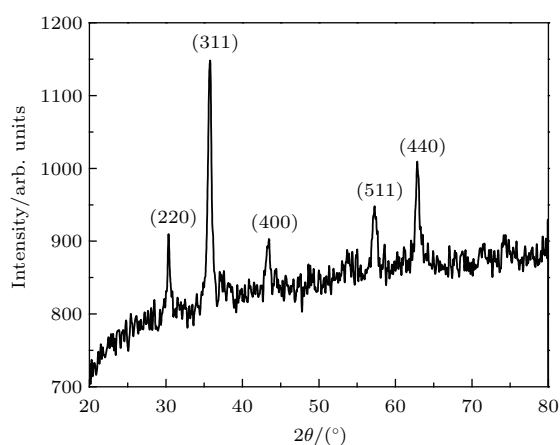


图 1  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球的 XRD 图谱

Fig. 1. XRD pattern of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nano-microspheres.

#### 3.1.2 SEM 和 TEM 分析

图 2(a) 和图 2(b) 给出了样品的 SEM 照片. 可以看到, 样品形貌基本上是球形结构, 尺寸均匀, 分散性良好, 没有粘连现象. 进一步分析图 2(b) 可以发现, 合成的纳米微球表面粗糙, 具有疏松多孔的特点, 且微球直径大约为 160 nm, 可以看出所有的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球呈现明显的分等级结构, 即每一个  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球均由尺寸更小的初级晶粒组装堆叠而成. 同时, 结合 3.1.1 节 XRD 分析结果, 可以表明由 Scherrer 公式计算出的粒径大小 18.5 nm 是图 2 中初级晶粒的尺寸, SEM 照片中每一个大的呈球形的纳米微球, 是由许多个基本相同的初级在溶液中通过堆叠组装, 最终形成尺寸更大的纳米微球二次结构.

图 2(c) 和图 2(d) 给出了样品的 TEM 照片, 可以看到, 合成的纳米微球颜色深浅不均匀, 呈现排列疏松多孔的状态, 且图 2(d) 给出单独一个微球

的TEM照片,可以发现其外围颜色较深而内部颜色较浅,即微球边缘颜色较深部分是由 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 初级晶粒堆叠而成的外壳,中间颜色较浅部分说明微球

内部是中空结构.以上分析可以说明通过水热法制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 是具有分等级结构、疏松多孔的空心纳米微球.

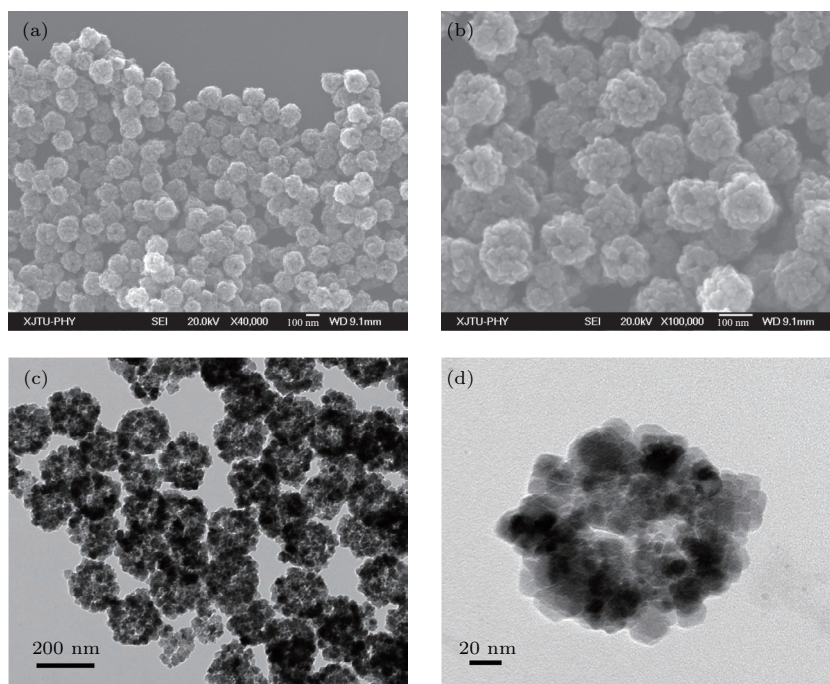


图2  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球的SEM (a), (b)和TEM (c), (d)照片  
Fig. 2. SEM (a), (b) and TEM (c), (d) images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nano-microspheres.

### 3.2 空心 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球的生长机制

图3为不同反应时间(4, 8, 12, 24 h)下样品的SEM照片.分析图3,可知反应时间为4 h样品的平均粒径为136.7 nm,分散性较差,部分微球间有团聚粘连现象,可以观察到表面初级晶粒的存在;反应时间为8 h样品平均粒径为130.1 nm,初级晶粒排列紧密,相对于反应时间为4 h的样品,8 h样品粒径略有减小,可能是初级晶粒在自组装过程中继续向球体内部收缩聚拢所致;反应时间为12 h样品平均粒径为160.2 nm,形貌尺寸均匀,分散性良好,可明显观察到微球中出现空心孔洞结构,随着反应的进行,微球内部初级晶粒的组分被外部初级晶粒吸收;反应时间为24 h对应的粒径为127.5 nm,微球表面致密程度增加,分散性较差,反应时间过长,外部的初级晶粒溶解合并.分析不同反应时间下微球的分散性,8 h对应的样品分散性最差,由于在这个阶段初级晶粒尚处在聚拢组装生长变化阶段,形成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 二次球状结构并不稳定.而24 h对应的样品分散性下降,可能是时间增长,微球在高温高压环境下,其稳定性下降,已经合成的晶粒是由于进一步溶解、粘连所致.

图4是不同反应时间下样品的XRD图谱,通过Scherrer公式分别计算出反应时间为4, 8, 12, 24 h所得微球的初级晶粒的平均粒径分别为15.7, 16.8, 18.5, 15.2 nm,可知随着时间的增长, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球的形貌、分散性以及初级晶粒和二次结构的尺寸都发生了改变.首先,随着时间的增加,初级晶粒在长大,当反应时间为12 h时达到最大,之后又开始减小.而二次结构在反应时间为8 h左右时,处于聚拢组装变化阶段,微球尺寸有所减小,之后当时间延长至12 h时,整个微球形貌、粒径均匀,之后微球粒径又开始变小.其次,微球的分散性和空心度也在反应时间大于12 h之后开始变差.所以,要得到分散性良好、形貌粒径均匀的空心 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球,一般反应时间确定为12 h.由于水热法控制合成纳米粒子是再结晶与溶解过程综合作用的结果,综上所述,可以结合经典的Ostwald Ripening (OR)熟化机制,对 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球这种疏松多孔空心结构的形成过程进行解释:如图5所示,体系在高温、高压条件下,铁离子与氧离子不断反应聚集形成晶粒分散于溶液中,单个晶粒处于自由能较高的亚稳定状态,晶粒之间通过团聚成尺寸更大



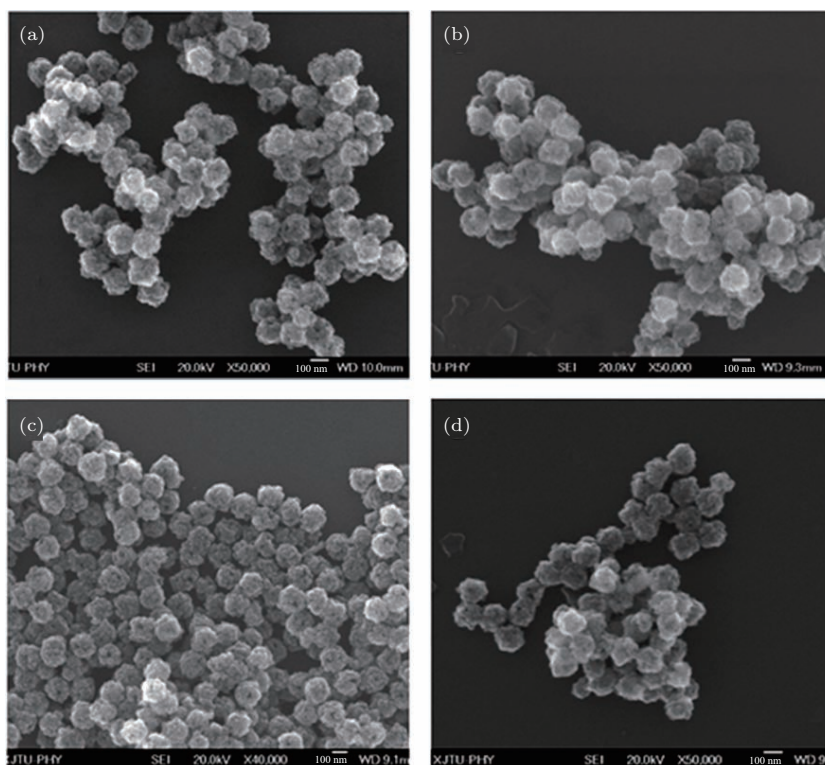


图3 不同反应时间的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米微球SEM照片 (a) 4 h; (b) 8 h; (c) 12 h; (d) 24 h

Fig. 3. SEM images of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-microspheres obtained at different reaction times: (a) 4 h; (b) 8 h; (c) 12 h; (d) 24 h.

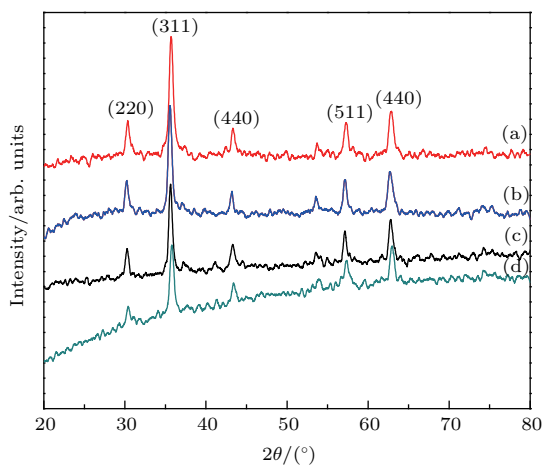


图4 不同反应时间的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米微球XRD图谱 (a) 4 h; (b) 8 h; (c) 12 h; (d) 24 h

Fig. 4. XRD patterns of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-microspheres obtained at different reaction times: (a) 4 h; (b) 8 h; (c) 12 h; (d) 24 h.

的松散微球以降低自由能. 随着反应时间的延长, 微球外部的初级晶粒与溶液接触充分, 吸收来自溶液中的铁离子和氧离子的速度更快, 导致其晶粒尺寸大于内部晶粒尺寸. 然后, 由于内部晶粒具有更高的表面能, 故内部晶粒不断减小溶解, 而外部晶粒继续长大, 最终形成具有空心孔洞结构的纳米微球. 通过这种方法合成的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米微球具有疏松多孔、密度低、比表面积大、其空心部分可容纳大量的客体分子、表面易吸附细胞、药物等特性, 因此可以在生物医学药物载体方面有广泛的应用.

### 3.3 空心Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米微球的磁性分析

图6给出的是Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>水溶液在外磁场作用下磁响应实验照片. 其中1号是制备出的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>样品

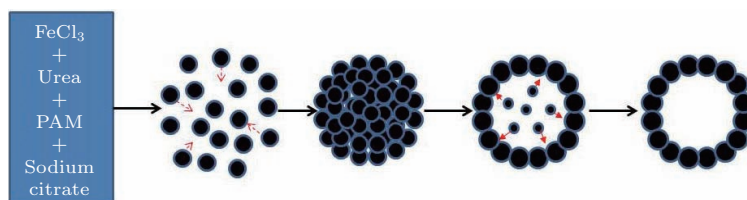


图5 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米微球空心结构的形成过程

Fig. 5. Formation process of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-microspheres hollow structure.

在水溶液中静置 12 h 后处于均匀分散的状态, 由实验可知,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球在水溶液中具有良好的分散稳定性; 2—7 号分别给出的是在加入外磁场后, 不同时间下的磁响应情况(时间间隔为 15 s), 可以发现, 微球在磁场作用下不断向磁场一侧聚集, 说明合成的空心  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球具有显著的磁响应特性.

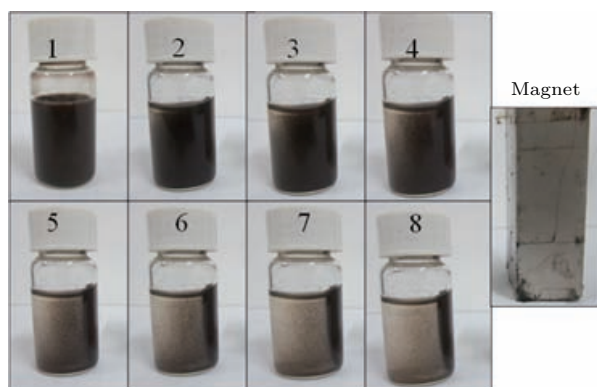


图 6  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球在外磁场中的实验照片

Fig. 6. Experimental pictures of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nano-microspheres under an magnetic field.

为了进一步研究  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球的磁性能, 本文采用 VSM 测试了样品的磁化曲线. 通过 VSM 测试, 得到样品的磁滞回线及其各参数. 如图 7(a) 所示, 可以看出 12 h 反应时间下所制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的磁化曲线是两条重合的回线, 呈对称的“S”型. 分析其曲线, 曲线经过坐标原点, 矫顽力为 0, 无剩磁现象, 满足超顺磁行为的两个最重要的特征, 说明合成的空心  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球在室温下表现为典型的超顺磁特性, 故可以在外磁场中进行良好的操控, 以便于在生物体内灵活地靶向运输. 此外, 从图 7(a) 中也可以看出, 水热法 12 h 制备的疏松多孔空心  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球的饱和磁化强度大约为 73.3 emu/g ( $1 \text{ emu/g} = 1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ ), 与图 7(b) 8 h 制备的紧密  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  实心微球的饱和磁化强度 66.0 emu/g 对比要高, 原因可能有两点: 1) 由于反应时间的延长, 组成微球的单个初级晶粒晶化程度就越高; 2) 反应时间为 12 h 制备的疏松多孔空心  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球的初级晶粒的尺寸约为 18.5 nm, 大于反应时间为 8 h 制备的紧密实心微球的初级晶粒尺寸 16.8 nm, 而晶粒尺寸较大, 会大大减小晶粒自由表面的磁矩混乱程度, 从而减小由表面磁矩带来的磁矩损失. 另外, 与文献 [21] 中制备的超顺磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒比较, 其平均粒径为 15—20 nm,

饱和磁化强度为 21.4 emu/g. 本文中的空心  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球初级晶粒粒径约为 18.5 nm, 与文献报道的粒径相仿, 但饱和磁化强度明显要高, 主要是因为这种特殊的二次自组装结构. 与单个分散颗粒相比, 这种通过自组装行为构成的尺寸更大的二次结构纳米微球, 在相同的溶液体积中, 磁性原子数增加, 初级晶粒连接处的原子磁矩也会由于这种特殊的结构而发生偏转和增大, 导致在外磁场中表现为更高的饱和磁化强度. 这种高饱和磁化强度的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球在磁场中具有优良的磁响应特性, 且在外加交变磁场中具有更强的产热能力, 在生物肿瘤热疗中也具有潜在的应用前景.

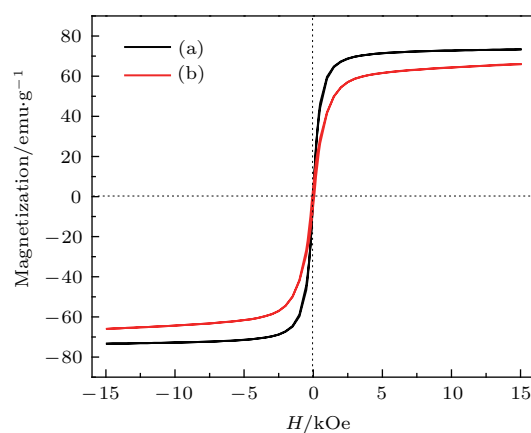


图 7  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球的磁化曲线 (a) 12 h; (b) 8 h

Fig. 7. Magnetization curve of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nano-microspheres: (a) 12 h; (b) 8 h.

## 4 结 论

通过水热控制合成法, 在  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 柠檬酸三钠, Urea, PAM 中, 温度为 200 °C, 反应时间为 12 h 时制备得到具有超顺磁性的空心  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球, 通过对其物性进行表征, 证明实验制备的纳米微球是具有尖晶石结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 其尺寸形貌均匀、分散性良好, 微球之间不发生团聚现象, 且该微球具有特殊的分等级结构, 即每个微球直径约为 160 nm, 由尺寸为 18 nm 左右的初级晶粒自组装聚集而成; 纳米微球在形成过程中, 通过 OR 熟化机制, 最终形成特殊的疏松多孔的空心结构; 该实验合成的空心  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球有良好的磁响应特性, 由 VSM 给出的磁化曲线可以看出, 该微球具有典型的超顺磁特性, 饱和磁化强度约为 73.3 emu/g, 且该微球表现出的高饱和磁化强度与其初级晶粒粒径较大、晶化程度高以及整个微球特殊的分等级

二次结构有关. 水热控制合成法为制备超顺磁性空心 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球提供了一种简单易实施的方法, 且该空心微球在生物载药、靶向输运和肿瘤热疗中具有重要的应用价值.

### 参考文献

- [1] Zhu M Y, Liu C, Bo W Q, Hu J W, Hu Y H, Jin H M, Wang S W, Li Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 078106 (in Chinese) [朱明原, 刘聪, 薄伟强, 舒佳武, 胡业昊, 金红明, 王王伟, 李瑛 2012 物理学报 **61** 078106]
- [2] Zheng X C, Li X Y, He L H, et al. 2017 *Chin. Phys. B* **26** 037502
- [3] Gholizadeh A, Jafari E 2017 *J. Magn. Magn. Mater.* **422** 328
- [4] Liu R, Yang S C, Wang F, et al. 2012 *ACS Appl. Mater. Inter.* **4** 1537
- [5] Lu X G, Liu Q R, Huo G, et al. 2012 *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **407** 23
- [6] Li X Y, Si Z J, Lei Y Q, et al. 2011 *Cryst. Eng. Comm.* **13** 642
- [7] Hao H Q, Ma Q M, He F, et al. 2014 *J. Mater. Chem. B* **2** 7978
- [8] Ling Y, Tang X Z, Wang F J, et al. 2017 *RSC Adv.* **7** 2913
- [9] Gu L, He X M, Wu Z Y 2014 *Mater. Res. Bull.* **59** 65
- [10] Casula M F, Floris P, Innocenti C, et al. 2010 *Chem. Mater.* **22** 1739
- [11] Shen L Z, Qiao Y S, Guo Y, et al. 2013 *Optoelectron. Adv. Mat.* **7** 525
- [12] Song L N, Zang F C, Song M J, et al. 2015 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **15** 4111
- [13] Claire C, Philippe R, Jean M I, et al. 2006 *Adv. Drug. Deliver. Rev.* **58** 1478
- [14] Alexion C, Arnold W, Hulin P, et al. 2001 *J. Magn. Magn. Mater.* **225** 187
- [15] Liu R T, Liu J, Tong J Q, et al. 2012 *Prog. Nat. Sci.* **22** 31
- [16] Li Q 2010 *Beijing Biomed. Eng.* **29** 308 (in Chinese) [李强 2010 北京生物医学工程 **29** 308]
- [17] Barakat N S 2009 *Nanomedicine-UK* **4** 799
- [18] Frey N A, Peng S, Cheng K, et al. 2009 *Chem. Soc. Rev.* **38** 2532
- [19] Qin R H, Jiang W, Liu H Y, et al. 2007 *J. Funct. Mater.* **6** 902 (in Chinese) [秦润华, 姜炜, 刘宏英, 等 2007 功能材料 **6** 902]
- [20] Bo W, Song L, Li S H, et al. 2007 *J. Chongqing Med. Univ.* **32** 922 (in Chinese) [柏玮, 宋琳, 李少林, 等 2007 重庆医科大学学报 **32** 922]
- [21] Zhang Y K, Luo C, Zhu C M 2011 *J. Third Mil. Med. Univ.* **33** 1224 (in Chinese) [张玉坤, 罗聪, 朱朝敏 2011 第三军医大学学报 **33** 1224]

# Synthesis and superparamagnetism of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow nano-microspheres\*

Li Wen-Yu<sup>1)</sup> Huo Ge<sup>3)</sup> Huang Yan<sup>2)</sup> Dong Li-Juan<sup>1)</sup> Lu Xue-Gang<sup>2)†</sup>

1) (*Institute of Solid State Physics, Shanxi Datong University, Datong 037009, China*)

2) (*MOE Key Laboratory for Non-Equilibrium Synthesis and Modulation of Condensed Matter, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

3) (*College of Material Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518061, China*)

( Received 30 March 2018; revised manuscript received 16 May 2018 )

## Abstract

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanomaterials have received great attention due to their many applications in tumor diagnosis and tumor heat therapy based on their good biocompatibility, magnetic targeting ability and superparamagnetic properties to avoid magnetic reunion in the process of magnetic targeting. Most of superparamagnetic nanoparticles obtained by traditional methods exhibit lower saturation magnetization (MS), because of their small particle sizes. Enlarging the particle size is favorable to increase the MS of magnetic particles. However, the superparamagnetism of the particle could be lost with the increase of particle size. This is not favorable to the targeting delivery of magnetic particles. For this purpose, in this paper, novel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-microspheres with mesoporous hollow structure are successfully synthesized by a facile hydrothermal method from the FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, sodium citrate, urea, and polyacrylamide as additive, the reaction temperature is 200 °C and reaction time is 12 h. The crystal structure and purity of the resulting products are examined by powder X-ray diffraction (XRD). The morphologies of the products are studied by using scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopic (TEM). The magnetic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-microspheres are evaluated with a vibrating sample magnetometer. The morphology evolution process and possible formation mechanism of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-microspheres are investigated. The findings are as follows: all XRD peaks of the hollow Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-microspheres could be assigned to the spinel-type Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The SEM and TEM images reveal that the products are mesoporous hollow Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-microspheres and possess hierarchical structure, in which large microspheres (160 nm) are self-assembled by smaller Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> initial crystals (18 nm). It is found that the synthetic time of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-microspheres is considerable for the formation of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hierarchical structure, and that the dispersion and sphericity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-microspheres are the best when reaction time is 12 h. The formation of hierarchical hollow structure is believed to be due to the Ostwald ripening process, in which the initial crystals redissolve and regrow. Furthermore, the magnetic measurement results show that as-prepared hollow Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-microspheres exhibit typical superparamagnetic properties whose initial crystal size is in the range of superparamagnetic region. Meanwhile, MS is about 73.3 emu/g at room temperature, which is significantly greater than that of traditional small superparamagnetic nanoparticles and compact solid nano-microspheres. The high saturation magnetization of hollow Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-microspheres originates from a high crystallinity with primary grain, larger size and hierarchical structure. The results indicate that the as-prepared Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow nano-microspheres are dispersed, water-soluble, homogeneous in particle diameter, and superparamagnetic, and can be used in targeted anticancer drug delivery and tumor heat therapy.

**Keywords:** hydrothermal method, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow nano-microspheres, hierarchical structure, superparamagnetic

**PACS:** 75.50.-y, 75.20.-g, 75.75.Jn

**DOI:** 10.7498/aps.67.20180579

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51172178).

† Corresponding author. E-mail: [xglu@xjtu.edu.cn](mailto:xglu@xjtu.edu.cn)