

文章编号: 1000-7032(2019)04-0425-07

Fe₃O₄ 纳米粒子的可控制备及其表面改性

刘利娜*, 秦瑞飞, 张永胜, 孙瑞瑞, 肖宏宇

(洛阳理工学院 数学与物理教学部, 河南 洛阳 471023)

摘要: 四氧化三铁(Fe₃O₄)因在细胞分离、靶向药物、磁共振成像等生物医学领域具有广阔的应用前景而成为研究热点。本文采用溶剂热法合成了 Fe₃O₄ 纳米粒子,并详细研究了反应温度、反应时间和反应前驱体组成对 Fe₃O₄ 结构和形貌的影响。实验结果表明,反应时间对球形纳米颗粒的尺寸影响不大,反应时间为 12 h 时,球的直径达到了最大,继续延长反应时间,球的尺寸保持不变;200 °C 容易生成大尺寸的 Fe₃O₄ 纳米粒子;反应物的组成对 Fe₃O₄ 纳米粒子的形貌也有一定的影响,当用水合肼代替乙二胺时,得到的是立方体形状的 Fe₃O₄。为了增加 Fe₃O₄ 纳米粒子的化学稳定性、生物相容性和作为药物载体的可能性,我们用 Stöber 方法在 Fe₃O₄ 纳米粒子的表面包覆了一层 SiO₂ 介孔分子筛,并探索了超声和机械搅拌对核壳结构形貌的影响,还研究了包覆前后样品的磁学性质。

关键词: 溶剂热法; Fe₃O₄; SiO₂; 核壳结构

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20194004.0425

Controllable Synthesis and Surface Modification of Fe₃O₄ Nanoparticles

LIU Li-na*, QIN Rui-fei, ZHANG Yong-sheng, SUN Rui-rui, XIAO Hong-yu

(Department of Mathematics and Physics, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

* Corresponding Author, E-mail: liuln448@163.com

Abstract: Fe₃O₄ has a wide application prospect in biomedical fields such as cell separation, targeted drugs, magnetic resonance imaging and so on. In this work, Fe₃O₄ nanoparticles were synthesized by solvothermal method, and the effects of reaction temperature, reaction time and precursor composition on the structure and morphology of Fe₃O₄ were studied in detail. The reaction time had little effect on the size of the spherical nanoparticles. When the reaction time was 12 h, the diameter of the spheres reached the maximum. When the reaction time was increased, the size of the spheres kept constant. The reaction did not occur when the reaction temperature was 120 °C. Face-centered cubic structure Fe₃O₄ was obtained when the reaction temperature was 160, 200, 240 °C. The diameter of Fe₃O₄ was maximum when the reaction temperature was 200 °C. Cube-shaped Fe₃O₄ was obtained when ethylenediamine was replaced by hydrazine hydrate. In order to improve the chemical stability, biocompatibility and the possibility using Fe₃O₄ nanoparticles as drug carriers, a layer of SiO₂ mesoporous molecular sieve was coated on the surface of Fe₃O₄ by Stöber method. The effects of ultrasonic and mechanical stirring on the morphology of core-shell structure were investigated. The magnetic properties of the samples before and after SiO₂ coating were also studied. The samples were all superparamagnetic before and after coating.

收稿日期: 2018-06-27; 修订日期: 2018-08-30

基金项目: 国家自然科学基金(51302128); 河南省高等学校青年骨干教师项目(2015GGJS-112); 河南省科技发展计划项目(172102210398,18B140007,172102210404,16A140012)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China(51302128); Program for Youth Scholar Teachers Supporting Plan in Universities of Henan Province(2015GGJS-112); Natural Science Foundation of Henan Province(172102210398,18B140007,172102210404,16A140012)

Key words: solvothermal method; Fe_3O_4 ; SiO_2 ; core-shell

1 引 言

四氧化三铁(Fe_3O_4)作为一种重要的铁氧体材料,具有较高的电阻率和较低的居里温度,在低温下会发生 Verwey 转变^[1],即在该温度点附近, Fe_3O_4 的许多物理性质,如电阻率、磁电阻、比热容及磁化强度等会突然发生转变,具有极高的应用价值,已广泛地应用于磁记录、磁流体、微波吸收、特种涂料、催化剂、磁性高分子微球和电子材料等各个领域^[2-3]。另外, Fe_3O_4 纳米粒子还有室温超顺磁性、良好的磁响应性和生物安全性,以及表面可连接生化活性功能基团等特性,使其在细胞分离、靶向药物、磁共振成像和磁热疗等生物学领域具有广阔的应用前景而成为研究热点^[4-8]。

目前, Fe_3O_4 纳米粒子的制备方法主要包括共沉淀法、水热法、溶剂热法、金属有机前驱体热分解法和微乳液法等^[9-13]。这些方法各有利弊,如沉淀法设备简单,反应条件温和,原料价格低廉,但影响纳米粒子粒径、结晶度和产品纯度的因素很多,易生成非磁性的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 或者 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 Fe_3O_4 的混合物,并且容易出现不均匀的团聚现象^[14];微乳液法可以很好地控制尺寸分布和形貌,但产率低,溶剂用量大且结晶度低;金属有机前驱体热分解法和溶剂热法在制备高质量的纳米晶方面表现出更多的优势,但金属有机前驱体热分解法所用试剂昂贵且有毒,反应温度较高且反应体系需用惰性气体保护。相对而言,水热法和溶剂热法具有工艺简单、设备便宜、易于批量生产、可直接得到结晶良好的粒子等优点。

鉴于以上论述,在本研究工作中,我们用溶剂热法合成了 Fe_3O_4 纳米粒子,并详细研究了反应温度、反应时间和反应前驱体组成对 Fe_3O_4 结构和形貌的影响。为了增加 Fe_3O_4 纳米粒子的化学稳定性、生物相容性和作为药物载体的可能性,我们用 Stöber 方法在 Fe_3O_4 纳米粒子的表面包覆了一层 SiO_2 介孔分子筛,并探索了超声和机械搅拌对核壳结构形貌的影响,还研究了包覆前后样品的磁学性质。

2 实 验

2.1 试剂

50%的水合肼、无水乙醇、硝酸铵、六水合氯

化铁、乙二醇、无水醋酸钠(NaAc)、乙二胺、氨水、正硅酸乙酯、十六烷基三甲基溴化铵均购自国药集团化学试剂有限公司,所使用试剂均为分析纯,使用前未经进一步纯化。

2.2 Fe_3O_4 纳米粒子的制备

采用溶剂热法制备 Fe_3O_4 纳米粒子^[15]。在一个典型的合成中,把 1 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 20 mL 乙二醇中,剧烈搅拌直到形成橙色的透明溶液;然后往溶液中加入 3 g 无水醋酸钠和 10 mL 乙二胺,磁力搅拌 30 min;然后倒入 50 mL 的反应釜中,在 200 °C 反应 12 h,自然冷却至室温;用磁铁收集磁性粉末,并且用乙醇和去离子水洗涤,80 °C 真空干燥 6 h,得到 Fe_3O_4 纳米粒子。用同样的方法改变反应时间、反应温度、反应前驱体的组成得到不同的样品。

2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2$ 核壳结构的制备

把 0.1 g Fe_3O_4 纳米粒子超声分散到 50 mL 乙醇中,超声 30 min,磁性分离,把上层乙醇倒掉。然后把 Fe_3O_4 纳米粒子超声分散到 80 mL 乙醇、20 mL 去离子水、1 mL 28% 的氨水组成的混合溶液中,在剧烈搅拌条件下向溶液中逐渐加入 0.03 g 的硅酸乙酯,室温下机械搅拌 6 h。磁性分离,倒掉上层清液,用水和乙醇各洗两次。然后把得到的固体样品分散到 0.3 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、80 mL 去离子水、60 mL 乙醇、1.2 mL 28% 的氨水组成的混合溶液中,在剧烈搅拌条件下向溶液中逐渐加入 0.4 g 的硅酸乙酯,室温下机械搅拌 6 h,磁性分离,倒掉上层清液,用水和乙醇各洗两次,80 °C 真空干燥 6 h。

用萃取的方法除去样品中的 CTAB。把 0.1 g 样品分散到 150 mL 乙醇中,然后加入 0.3 g 硝酸铵,之后在 60 °C 的条件下机械搅拌 15 min,用乙醇和去离子水各洗两次,萃取过程重复 3 次,80 °C 真空干燥 6 h,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2$ 。

2.4 样品测试与表征

样品的 X 射线衍射谱是在德国布鲁克 D8 FOCUS 衍射仪上完成测试的,采用 Cu 靶 K1 辐射线($\lambda = 0.15405 \text{ nm}$)作为辐射源。采用 Hitachi 场发射扫描电子显微镜 S-4800 和 JEOL 公司生产的 JEM-2010 型透射电子显微镜对样品的形貌和尺寸进行观察,样品分散在覆盖有炭膜的超薄

微栅型铜网上。红外吸收光谱采用傅立叶红外变换 (FTIR) 光谱仪 (Nicolet 6700) 测量, 范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。样品的磁滞回线在 PPMS 综合性测量系统上进行测量。

3 结果与讨论

3.1 反应条件对 Fe_3O_4 纳米粒子结构和形貌的影响

图 1 给出了反应温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、不同反应时间样品的 XRD 和 SEM 图。从图 1(a) 可以看出,

反应时间为 2 h 时, 已经生成了面心立方结构的 Fe_3O_4 (JCPDS 89-0688), 反应时间从 2 h 延长到 72 h , 样品的结构保持不变, 都为面心立方结构的 Fe_3O_4 。图 1(b) ~ (g) 给出了不同反应时间样品的 SEM 图, 从图中可以看出, 反应时间对球形纳米颗粒的尺寸影响不大, 反应时间为 2 h 和 4 h 时, 球的平均直径为 170 nm ; 反应时间为 $12, 24, 48, 72\text{ h}$ 时, 球的平均直径为 200 nm , 说明反应时间短时球的直径更小; 反应时间为 12 h 时, 球的直径达到最大, 再延长反应时间, 球的尺寸保持不变。

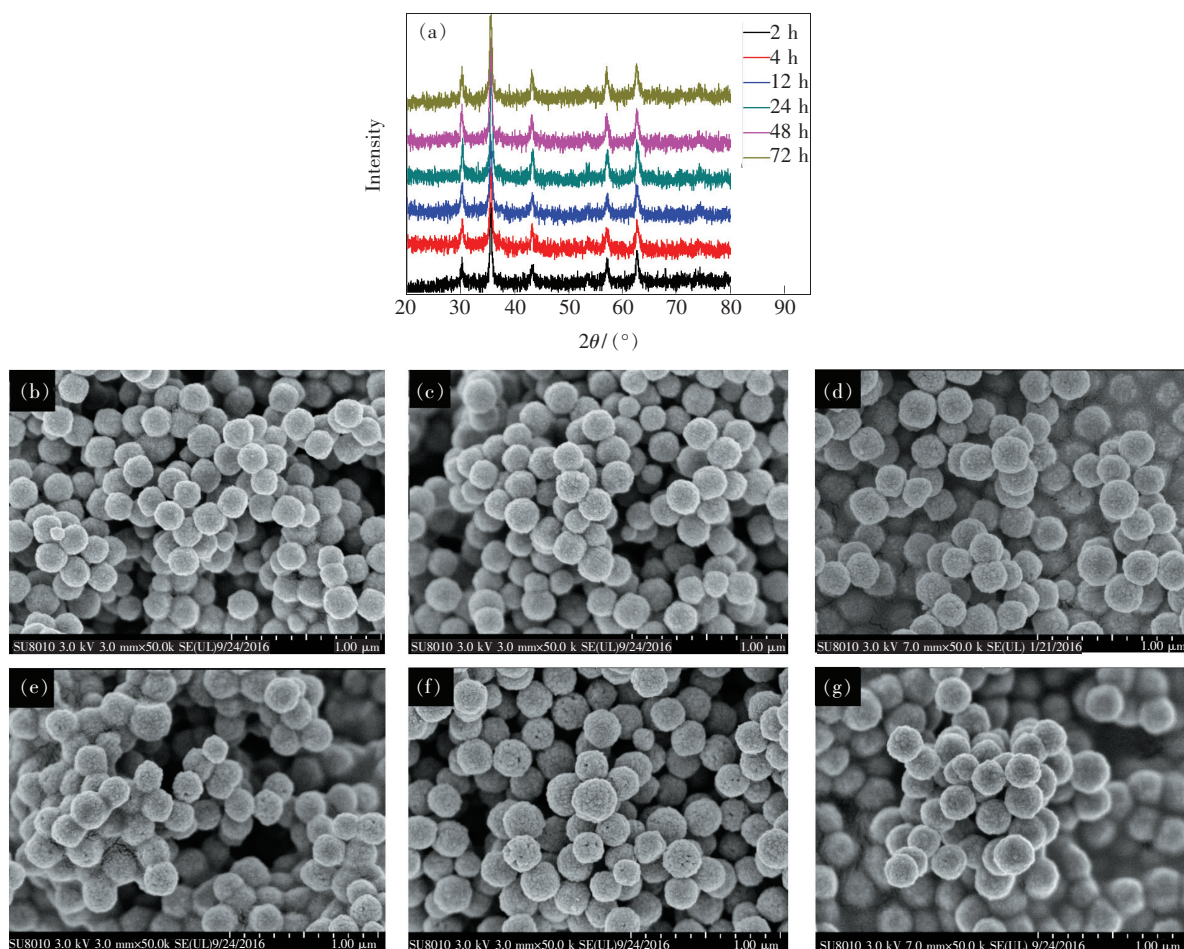


图 1 (a) 不同反应时间样品的 XRD 图; (b) ~ (g) 反应时间分别为 $2, 4, 12, 24, 48, 72\text{ h}$ 样品的 SEM 图。

Fig. 1 (a) XRD patterns of samples with different reaction time. (b) - (g) SEM images of samples with reaction time of $2, 4, 12, 24, 48, 72\text{ h}$.

图 2 给出了反应时间固定在 12 h 、不同反应温度样品的结构和形貌, 当反应温度为 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 反应没有发生, 未生成 Fe_3O_4 纳米粒子。从图 2(a) 可以看出, 当反应温度为 $160, 200, 240\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 都是面心立方结构的 Fe_3O_4 。从图 2(b) ~ (d) 可以看出, 当反应温度为 $160, 200, 240\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 粒子尺寸分别为 $120, 200, 160\text{ nm}$ 。但是当反应

温度为 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 粒子表面变得更不光滑, 内部出现了孔状结构。结果表明, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 容易生成大尺寸的 Fe_3O_4 纳米粒子。

我们也研究了反应体系的组成对产物结构和形貌的影响。从图 3(a) 可以看出, 得到的 Fe_3O_4 仍然是面心立方结构。从图 3(c) 可以看出, 当反应体系中不加醋酸钠时, 也得到了 Fe_3O_4 纳米粒

子,但纳米粒子的尺寸很不均匀,直径为 116 ~ 246 nm。由图 3(d)可知,当用水合肼代替乙二胺

时,得到的不是球形的 Fe_3O_4 ,而是立方体形状的,立方体的平均边长为 60 nm。

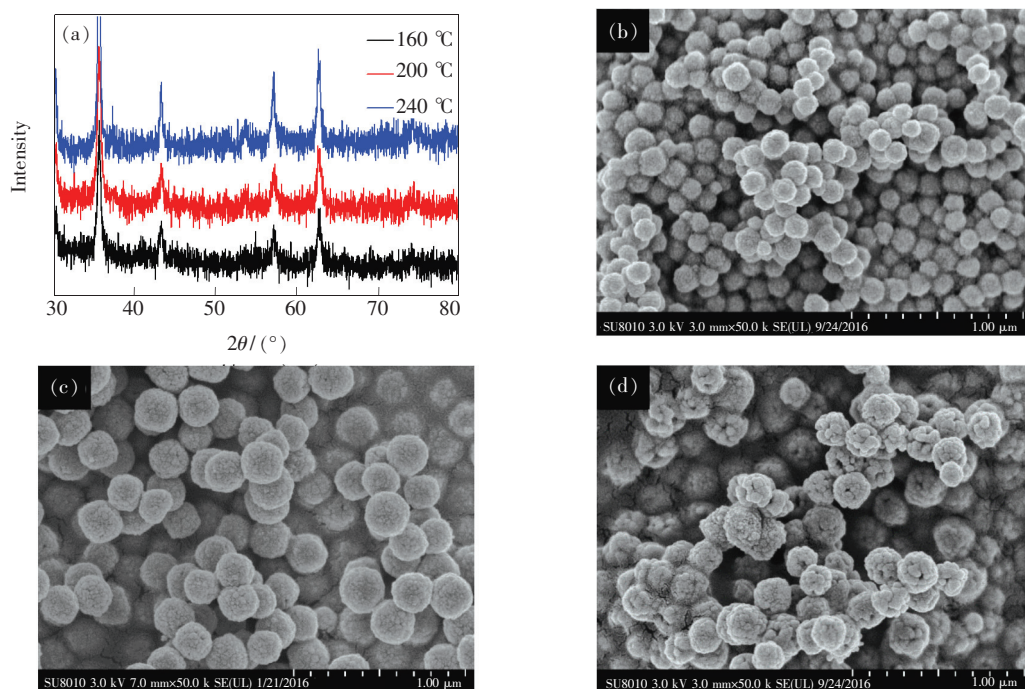


图 2 (a)不同反应温度样品的 XRD 图;(b)~(d)反应温度分别为 160,200,240 °C 样品的 SEM 图。

Fig. 2 (a) XRD patterns of samples with different reaction temperature. (b) - (d) SEM images of samples with reaction temperature of 160, 200, 240 °C.

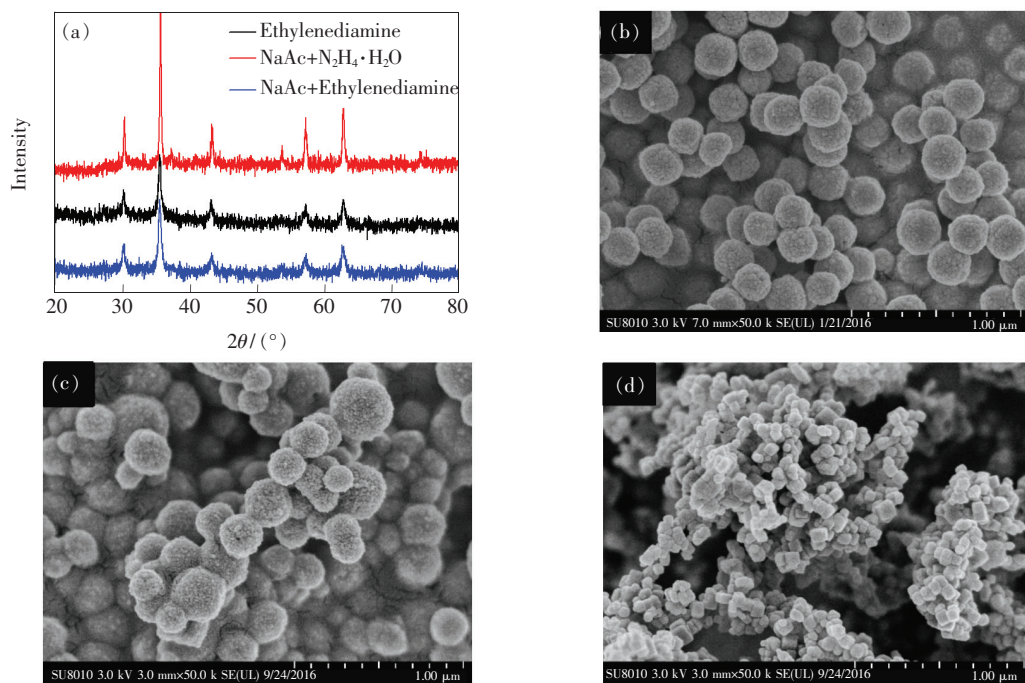


图 3 (a)不同反应组分样品的 XRD 图;(b)~(d)反应组分分别为醋酸钠 + 乙二胺、乙二胺、醋酸钠 + 水合肼样品的 SEM 图。

Fig. 3 (a) XRD patterns of samples with different precursor composition. (b) - (d) SEM images of samples with precursor composition of sodium acetate + ethylenediamine, ethylenediamine and sodium acetate + hydrazine hydrate.

为了更清楚地了解 Fe_3O_4 纳米粒子的形貌,我们对典型样品做了透射电镜图(图4(a)),从图4(a)可以看出, Fe_3O_4 纳米粒子的分散性良好,尺寸均匀。然后,我们用超声和机械搅拌两种手段在 Fe_3O_4 纳米粒子的表面包覆一层 SiO_2 介孔分子筛。图4(b)是用机械搅拌的方法,图4(d)是用超声的方法。从两者的对比可以看到,机械

搅拌得到的核壳结构完美,壳的表面光滑,厚度均匀,而超声的方法并没有得到完美的核壳结构,所以机械搅拌的方法更适合核壳结构的制备。图4(c)是通过萃取的方法除去 CTAB 之后样品的透射电镜,从图4(c)可以看到,萃取并没有影响核壳结构的完整性,壳的厚度仍然是均匀的,厚度平均为 20 nm。

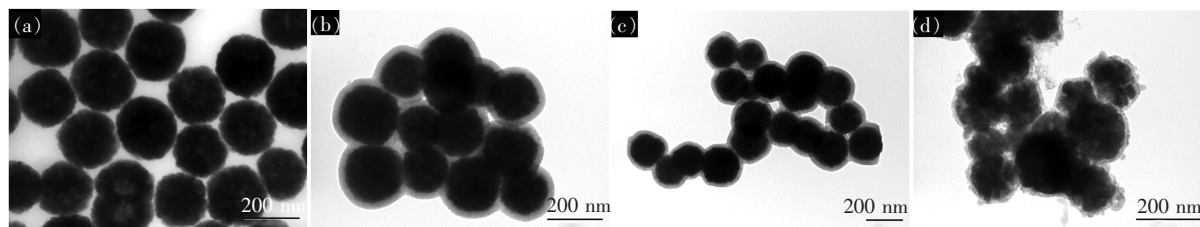


图4 (a)典型样品的 TEM 图;(b)采用机械搅拌的方法合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2$ TEM 图(除去 CTAB 前);(c)采用机械搅拌的方法合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2$ TEM 图(除去 CTAB 后);(d)采用超声的方法合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2$ TEM 图(除去 CTAB 前)。

Fig. 4 (a) TEM images of the typical sample. TEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2$ synthesized using mechanical stirring method: before extracting CTAB(b) and after extracting CTAB(c). (d) TEM image of $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2$ synthesized using ultrasonic method.

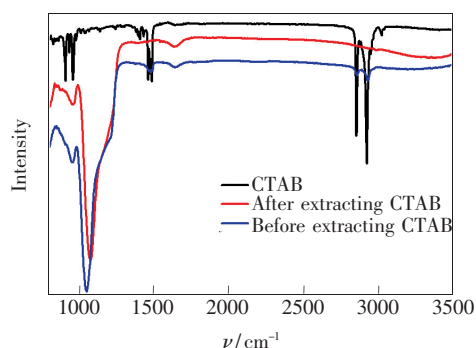


图5 除去 CTAB 前后 $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2$ 样品的红外光谱
Fig. 5 Infrared spectra of $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2$ before and after extracting CTAB

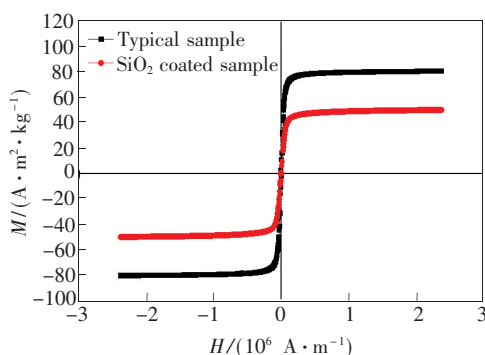


图6 典型样品和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2$ 样品的磁滞回线
Fig. 6 Magnetic hysteresis loops of the typical sample and $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2$

为了验证萃取是否除去了样品中的 CTAB,我们对除去 CTAB 前后的样品做了红外光谱图(图5)。萃取 CTAB 之前,样品在 2851 cm^{-1} 和 2922 cm^{-1} 有两个 CH_2 —的振动吸收峰,说明萃取之前 CTAB 是存在的;而萃取之后, CH_2 —的振动吸收峰消失,说明萃取确实除去了样品中的 CTAB。

3.2 材料的磁学性能

为了表征样品的磁学性能,我们做了典型样品和 SiO_2 包覆样品的磁滞回线(图6)。从图6可以看出, Fe_3O_4 纳米粒子和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2$ 核壳结构都具有超顺磁性,加外磁场时,样品有磁性,当外磁场撤去时,样品的磁性也消失,这使得它们有可能应用在药物的靶向运输、具有靶向功能的传感器等方面^[16-17]。按照以前的文献报道^[18-19],尺寸小于 $20\sim 30\text{ nm}$ 的 Fe_3O_4 纳米粒子具有超顺磁性,而尺寸大于 30 nm 的 Fe_3O_4 纳米粒子具有铁磁性。而在我们的研究工作中,制备的样品整体尺寸大于 30 nm ,但却具有超顺磁性,这是因为纳米球是由很多个微小的颗粒组成的,这些颗粒的尺寸都小于 20 nm 。典型样品和 SiO_2 包覆样品的饱和磁化强度分别为 $80.2\text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $49.8\text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$,因为 SiO_2 包覆样品中 SiO_2 的存在,使得 Fe_3O_4 在样品中所占的比例降低,所以导致了饱和磁化强度减小。

4 结 论

我们采用溶剂热法合成了 Fe_3O_4 纳米粒子,并详细研究了反应温度、反应时间和反应前驱体组成对 Fe_3O_4 结构和形貌的影响。实验结果表明,反应时间对球形纳米颗粒的尺寸影响不大,反应时间为 12 h 时,球的直径达到了最大,再延长反应时间,球的尺寸保持不变。当反应温度为 160,200,240 $^\circ\text{C}$ 时,粒子尺寸分别为 120,200,160 nm。但是当反应温度为 240 $^\circ\text{C}$ 时,粒子表面变得

更不光滑,内部出现了孔状结构。反应物的组成对 Fe_3O_4 纳米粒子的形貌也有一定的影响,当反应体系中不加醋酸钠时, Fe_3O_4 纳米粒子的尺寸很不均匀,直径为 116 ~ 246 nm,当用水合肼代替乙二胺时,得到的是立方体形状的 Fe_3O_4 。为了提高 Fe_3O_4 纳米粒子的生物相容性,我们还在 Fe_3O_4 纳米粒子的表面包覆了一层 SiO_2 ,包覆和未包覆样品都呈现超顺磁性,但包覆之后样品的饱和磁化强度减小。这种复合材料在药物的靶向运输、肿瘤细胞的诊断和治疗等方面有潜在应用。

参 考 文 献:

- [1] 于成龙,高丹鹏,郝欣,等. 水热反应温度及时间对 Fe_3O_4 微观形貌的影响 [J]. 电子元件与材料, 2013,32(11): 27-30.
YU C L, GAO D P, HAO X, *et al.*. Effects of hydrothermal reaction temperature and time on themicrostructure evolution of Fe_3O_4 [J]. *Electron. Compon. Mater.*, 2013,32(11):27-30. (in Chinese)
- [2] CHIKAZUMI S, TAKETOMI S, UKITA M, *et al.*. Physics of magnetic fluids [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1987,65(2-3):245-251.
- [3] LU A H, SCHMIDT W, MATOUSSEVITCH N, *et al.*. Nanoengineering of a magnetically separable hydrogenation catalyst [J]. *Angew. Chem.*, 2004,116(33):4403-4406.
- [4] MA P A, XIAO H H, YU C, *et al.*. Enhanced cisplatin chemotherapy by iron oxide nanocarrier-mediated generation of highly toxic reactive oxygen species [J]. *Nano Lett.*, 2017,17(2):928-937.
- [5] GE R, LI X, LIN M, *et al.*. Fe_3O_4 @ polydopamine composite theranostic superparticles employing preassembled Fe_3O_4 nanoparticles as the core [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016,8(35):22942-22952.
- [6] YANG Y X, LIU Y C, CHENG C, *et al.*. Rational design of GO-modified $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanoparticles with combined rhenium-188 and gambogic acid for magnetic target therapy [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017,9(34):28195-28208.
- [7] DU S W, ZHANG L K, HAN K B, *et al.*. Combined phycocyanin and hematoporphyrin monomethyl ether for breast cancer treatment *via* photosensitizers modified Fe_3O_4 nanoparticles inhibiting the proliferation and migration of MCF-7 cells [J]. *Biomacromolecules*, 2018,19(1):31-41.
- [8] WANG W W, HAO C L, SUN M Z, *et al.*. Spiky Fe_3O_4 @ Au supraparticles for multimodal *in vivo* imaging [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018,28(22):1800310-1-8.
- [9] LI Y, DING M J, WANG S, *et al.*. Preparation of imprinted polymers at surface of magneticnanoparticles for the selective extraction of tadalafil from medicines [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011,3(9):3308-3315.
- [10] YANG C H, DU J J, PENG Q, *et al.*. Polyaniline/ Fe_3O_4 nanoparticle composite: synthesis and reaction mechanism [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2009,113(15):5052-5058.
- [11] TONG L Z, SHI J H, LIU D M, *et al.*. Luminescent and magnetic properties of Fe_3O_4 @ SiO_2 @ Y_2O_3 : Eu^{3+} composites with core-shell structure [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2012,116(12):7153-7157.
- [12] 沈茂,陈素清,贾文平,等. $\text{Ag}@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ @ C-CdTe@ SiO_2 磁性荧光复合微球的制备与光学特征 [J]. 发光学报, 2017,38(3):274-280.
SHEN M, CHEN S Q, JIA W P, *et al.*. Magnetic and optical properties of $\text{Ag}@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ @ C-CdTe@ SiO_2 hybrid nanoparticles [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017,38(3):274-280. (in English)
- [13] 刘江美,刘文涵,腾渊洁,等. 2-噻吩甲酸在 Fe_3O_4 @ Ag 基底上的吸附及表面增强拉曼光谱 [J]. 发光学报, 2015, 36(12):1477-1484.
LIU J M, LIU W H, TENG Y J, *et al.*. Adsorption behavior of 2-thiophene carboxylic acid on Fe_3O_4 @ Ag substrate investigated by surface-enhanced Raman scattering [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2015,36(12):1477-1484. (in Chinese)

- [14] 高倩,张吉林,洪广言,等. 不同形貌的 Fe₃O₄ 微-纳米粒子的溶剂热合成 [J]. 高等学校化学学报, 2011,32(3): 552-559.
GAO Q,ZHANG J L,HONG G Y,*et al.*. Solvothermal synthesis of the magnetite micro-nano particles (Fe₃O₄) with different morphologies [J]. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2011,32(3):552-559. (in Chinese)
- [15] GUO S J,LI D,ZHANG L X,*et al.*. Monodisperse mesoporous superparamagnetic single-crystal magnetite nanoparticles for drug delivery [J]. *Biomaterials*, 2009,30(10):1881-1889.
- [16] SUN X K,DONG B,XU H W,*et al.*. Amphiphilic silane modified multifunctional nanoparticles for magnetically targeted photodynamic therapy [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017,9(13):11451-11460.
- [17] ZHANG Y H,SU Z S,LI B,*et al.*. Recyclable magnetic mesoporous nanocomposite with improved sensing performance toward nitrite [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016,8(19):12344-12351.
- [18] GE J P,HU Y X,BIASINI M,*et al.*. Superparamagnetic magnetite colloidal nanocrystal clusters [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007,46(23):4342-4345.
- [19] XU X,DENG C,GAO M,*et al.*. Synthesis of magnetic microspheres with immobilized metal ions for enrichment and direct determination of phosphopeptides by matrix-assisted laser desorption ionization mass spectrometry [J]. *Adv. Mater.*, 2006,18(24):3289-3293.



刘利娜(1981-),女,河南濮阳人,博士,副教授,2010年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事多功能纳米复合材料的研究。

E-mail: liuln448@163.com