

磁性二氧化硅纳米粒子的制备及性能

吴江渝,许 谦,李 竹,李振强,黄 鑫

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:为了克服磁性四氧化三铁纳米粒子易团聚、易氧化、耐酸性差等缺点,提高其在催化剂、靶向药物载体、生物分离、核磁共振成像、磁热疗等领域的利用效率,采用共沉淀法合成了四氧化三铁纳米粒子,然后以其为核用 Stöber 法制备出二氧化硅包覆四氧化三铁的复合纳米粒子. 对包覆前及包覆后的磁性纳米粒子分别进行了 X 射线衍射、透射电子显微镜、振动样品磁强计的表征,并研究了二氧化硅的包覆对四氧化三铁纳米粒子磁性和耐酸性的影响. 实验结果表明:磁性四氧化三铁及磁性二氧化硅纳米粒子的粒径分别为约 20 nm 和 40 nm;磁性四氧化三铁的磁饱和强度为 5.7 emu/g,磁性二氧化硅纳米粒子的磁饱和强度也达到 5.1 emu/g;此外,在稍微降低磁性的条件下,表面二氧化硅的包覆显著改善了四氧化三铁纳米粒子的分散性和耐酸性.

关键词:四氧化三铁;二氧化硅包覆;磁性纳米粒子;耐酸性

中图分类号:TB383

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.07.009

0 引 言

超顺磁性 Fe_3O_4 纳米粒子同时具备磁性粒子和纳米粒子的双重优势,在催化剂、靶向药物载体、生物分离、核磁共振成像、磁热疗等领域具有广阔的应用前景^[1-5]. 良好的分散性、化学稳定性及生物相容性是其各种应用的前提和基础. 然而,由于纳米效应、磁引力等作用,磁性 Fe_3O_4 纳米粒子极易团聚,导致其无法直接应用^[6-9]. 此外,磁性 Fe_3O_4 纳米粒子在酸性条件下容易被腐蚀,也大大限制了其应用范围. 因此,分散性与稳定性是磁性 Fe_3O_4 纳米粒子应用过程中必须解决的问题. 纳米 SiO_2 具有良好的分散性及抗分解能力,在磁性 Fe_3O_4 纳米粒子表面包覆一层 SiO_2 后,能有效地降低粒子的零电点和屏蔽磁引力的相互作用,使粒子具有良好的水溶性、化学稳定性及生物相容性,且 SiO_2 表面存在丰富的羟基,可使复合粒子易于进一步功能化^[10-13].

一般地,磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 复合纳米粒子的合成分为磁性核 Fe_3O_4 的制备和保护层壳 SiO_2 的制备两个步骤^[9-10,14-17]. 共沉淀法和水热法是制备水溶性大粒径(>200 nm)磁性 Fe_3O_4 常用方法,而制备油溶性小粒径(<100 nm)磁性 Fe_3O_4

则常用热分解法. Stöber 法和反相微乳液法是制备 SiO_2 包覆的核壳结构复合纳米粒子的两种基本方法^[18-21]. 例如, Deng^[9] 先用水热法制备出 200 nm 水溶性纳米 Fe_3O_4 ,再以水溶性纳米 Fe_3O_4 为核,以 TEOS 为硅源,采用 Stöber 法在其表面生长出 SiO_2 层;而 Ding^[10] 则首先用热分解法制备出 3~19 nm 且能很好地分散在环己烷等有机溶剂中的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子,然后用水、Igepal CO-520、环己烷配制出合适的 W/O 微乳液作为纳米反应器,最后制备出所需的磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 复合纳米粒子. 这两种方法是制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 复合纳米粒子的经典方法,可根据实际应用的需要对具体反应条件进行选择和调整.

本文首先采用共沉淀法制备出磁性 Fe_3O_4 纳米粒子,再以所制备的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子为核,运用 Stöber 法制备 SiO_2 壳层,研究了所制备的磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 复合纳米粒子的结构、粒径、磁性及耐酸性.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

实验用主要仪器与试剂见表 1.

收稿日期:2014-05-26

基金项目:国家自然科学基金(No. 51003081);武汉工程大学研究生教育创新基金(CX2013089)

作者简介:吴江渝(1977-),男,广东电白人,教授,博士. 研究方向:树形分子合成及应用、丙烯酸系聚合物合成及应用、纳米二氧化硅材料的生物修饰.

表 1 实验仪器与试剂

Table 1 Instruments and reagents of experiments

仪器与试剂	生产厂家
KQ2200B 型超声波清洗器	昆山市超声仪器有限公司
高速离心机	北京时代北利离心机有限公司
振动样品磁强计	北京东方晨景科技有限公司
氯化亚铁	天津市大茂化学试剂厂
三氯化铁	国药集团化学试剂有限公司
正硅酸四乙酯	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠	天津市风船化学试剂科技有限公司
盐酸	中平能化集团开封东大化工有限公司试剂厂
氨水	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇	国药集团化学试剂有限公司

1.2 实验步骤

1.2.1 磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子的制备 首先,准确称取 4.019 g NaOH 固体,于 50 mL 的烧杯中加水溶解,转移至 100 mL 的容量瓶并加水定容,摇匀.然后,称取 2.00 g FeCl₂ · 4H₂O、3.28 g FeCl₃,于 100 mL 的烧杯中加 60 mL 的水,并加入 1 mL 的浓盐酸(36%~38%)溶解,在 60℃下稍稍加热,待完全溶解后溶液呈透明的黄色.最后,将配制的 100 mL NaOH 溶液(1 mol/L)全部转移至 500 mL 的三口烧瓶,通入氮气保护,边机械搅拌边缓慢滴加配制好的摩尔比 Fe(II)/Fe(III) = 0.5 的盐溶液,滴加完后反应 2 h,将得到的黑色胶体溶液离心水洗至中性.

1.2.2 磁性 Fe₃O₄@SiO₂ 纳米粒子的制备 称取 0.2 g 磁性 Fe₃O₄,用 200 mL 的乙醇超声分散,加入 2 mL 的氨水,机械搅拌均匀后,加入 1 mL TEOS,反应 20 h 后,离心水洗至中性.

1.2.3 耐腐蚀性测试 称取一定质量的磁性 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@SiO₂ 粉末,置于 2 mol/L HCl 溶液中超声分散,分别标记为对照组 A 和实验组 B,反应 2 h 后,观察溶液颜色变化,并分别移取 10 mL 上述溶液于小药瓶中观察其磁性响应现象.

1.2.4 仪器与表征 X 射线衍射(XRD)采用 Philips X'Pert 型 X 射线衍射仪,Cu K α 辐射(λ = 0.154 nm).透射电镜(TEM)采用带有 EDX 的 JEOL2010F,工作电压为 200 kV,制样时直接在镀碳膜的铜网上滴膜.振动样品磁强计(VSM)采用粉料测试,描点法绘制磁滞回线.

2 结果与讨论

2.1 磁性 Fe₃O₄ 与 Fe₃O₄@SiO₂ 纳米粒子的制备

本文采用共沉淀法制备磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子.将摩尔比 Fe(II)/Fe(III) = 0.5 的盐溶液缓慢滴加到过量的沉淀剂 NaOH 中进行搅拌,使所有离子的浓度大大超过沉淀的平衡浓度,尽量使各

组分按比例同时析出来,制备出粒径均一的 Fe₃O₄ 纳米粒子.然后,以 Fe₃O₄ 为核,采用 Stöber 法在其表面生长出 SiO₂ 壳层,得到所需的磁性 Fe₃O₄@SiO₂ 复合纳米粒子.

图 1(a)为磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子的 XRD 图谱.2 θ 衍射峰分别出现在 30.0°,35.5°,43.2°,53.8°,57.1°和 62.9°处,对应于 XRD 数据库中 Fe₃O₄ 晶体反尖晶石结构(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)衍射面,因此可以确定制备的 Fe₃O₄ 纳米粒子晶体为反尖晶石结构.图 1(b)为磁性 Fe₃O₄@SiO₂ 复合纳米粒子的 XRD 图谱,与(a)对比在 15~30°处出现宽峰,这是非晶态 SiO₂ 的衍射峰.

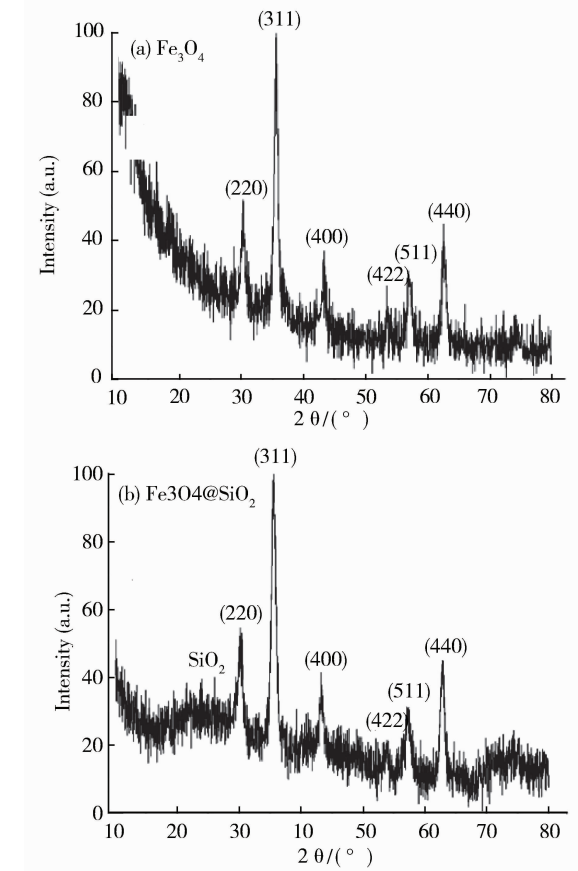


图 1 磁性 Fe₃O₄ 与 Fe₃O₄@SiO₂ 纳米粒子 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of magnetic Fe₃O₄ and Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles

图 2(a)、(b)为磁性 Fe_3O_4 的 TEM 照片,显示粒子直径大约为 20 nm 且团聚严重,这是由于 Fe_3O_4 纳米粒子的磁引力和纳米效应,制备出的 Fe_3O_4 在水和乙醇中的分散性差.图 2(c)、(d)为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的 TEM 照片,显示粒子直径大约为 40 nm,形状为更规则的球

形.相比较而言图 2(c)、(d)照片中显示的粒子分散的更好、更清晰,说明磁性 Fe_3O_4 粒子的表面包覆一层 SiO_2 后有效地屏蔽了磁引力作用,较好地改善了其在水和乙醇中的分散性.根据 TEM 照片显示的粒径可以粗略算出 SiO_2 层的平均厚度大约为 10 nm.

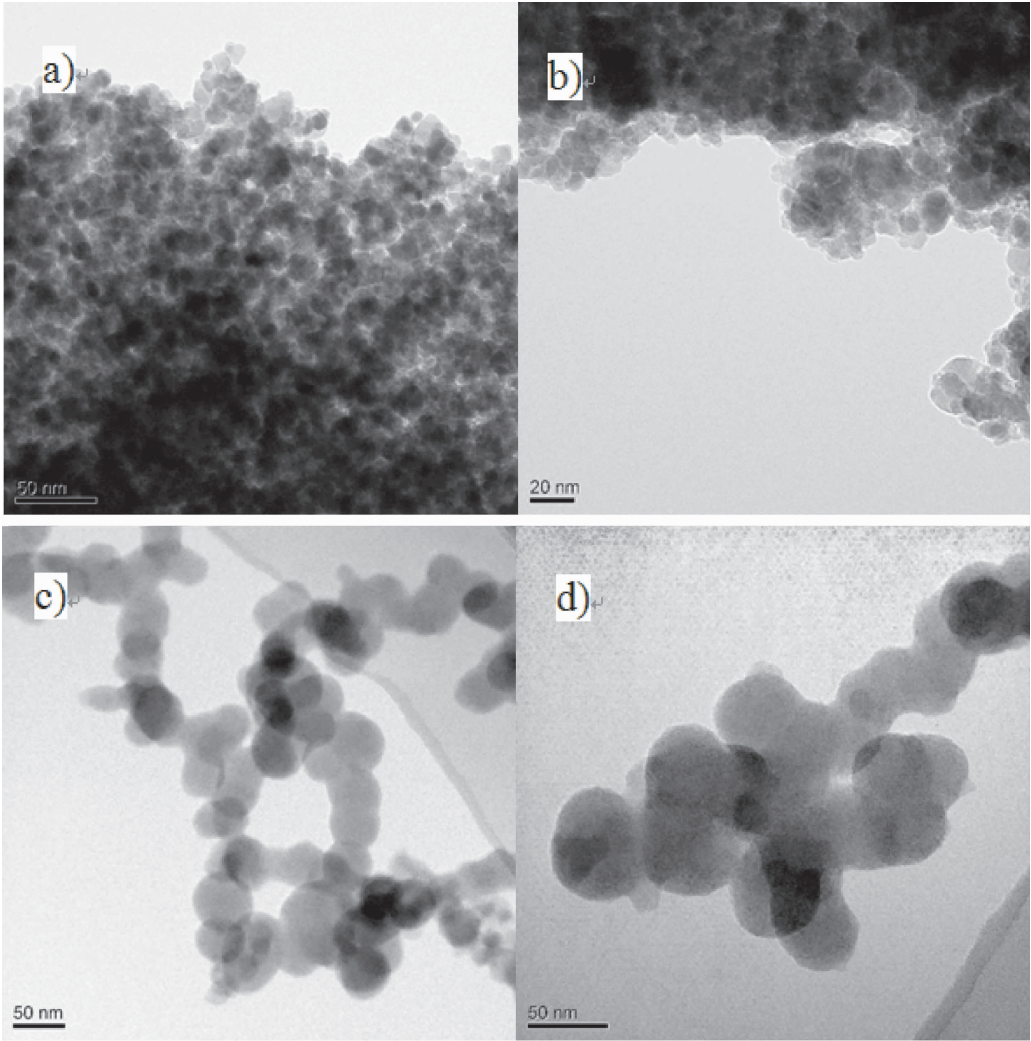


图 2 磁性 Fe_3O_4 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of magnetic Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles

2.2 磁性测试

为了研究 SiO_2 对 Fe_3O_4 磁性的影响,用振动样品磁强计分别测试了 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的磁性.图 3 为磁性 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的磁滞回线,由图可知 Fe_3O_4 的饱和磁化强度约为 $5.7\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$,而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的饱和磁化强度也达到了 $5.1\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$,表明 SiO_2 壳层对 Fe_3O_4 磁性的影响不大,基本不影响对其磁性的应用.此外,图 3 中两条磁滞回线都没有表现出磁滞现象,表明所制备的磁性纳米粒子具有超顺磁性.

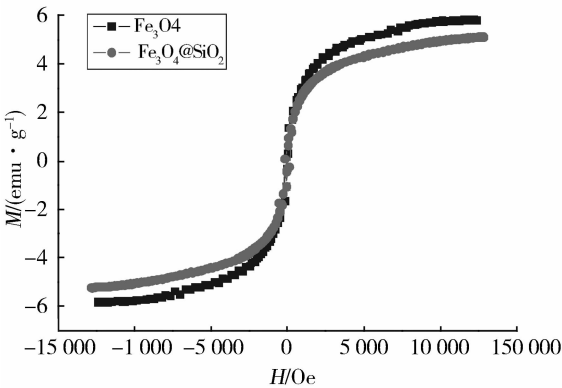


图 3 磁性 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的磁滞回线

Fig. 3 Magnetic hysteresis loop of magnetic Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles

2.3 耐酸性测试

为了研究 SiO_2 对磁性 Fe_3O_4 的保护作用,测试了磁性纳米粒子的耐酸性.将磁性 Fe_3O_4 (A 组) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ (B 组) 粒子分别分散在 HCl 溶液中,反应 2 h 后观察溶液颜色.如图 4 所示,A 组中溶液变成透明的黄绿色,而 B 组中溶液没有变化.用磁铁吸引溶液中纳米粒子,约 15 min 后,发现 A 组中无明显变化,而 B 组中磁性粒子被吸附到小药瓶壁(图 4).



图 4 磁铁吸引反应溶液的照片

Fig. 4 Photograph of magnet attract the reaction solution

实验结果表明,没有包覆 SiO_2 的 Fe_3O_4 在 2 mol/L HCl 溶液中完全反应,而表面包覆了 SiO_2 的 Fe_3O_4 由于 SiO_2 壳层阻断了核心 Fe_3O_4 与 HCl 溶液的接触而无法发生反应.因此,酸性条件下 SiO_2 对磁性 Fe_3O_4 起到了很好的保护作用,提高了其耐酸性.

3 结 语

采用共沉淀法制备出了粒径 20 nm 左右分布均匀的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子,再以磁性 Fe_3O_4 纳米粒子为核,运用 Stöber 法在其表面包覆了 10 nm 左右的 SiO_2 层.磁性 Fe_3O_4 的饱和磁化强度为 $5.7 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 的饱和磁化强度也达到 $5.1 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, SiO_2 包覆的磁性 Fe_3O_4 在水和乙醇中的分散性得到了改善,而且在耐腐蚀性测试中表现出优良的耐酸性,因此,在稍微降低磁性的条件下,表面 SiO_2 的包覆显著改善了 Fe_3O_4 纳米粒子的分散性和耐腐蚀性.

致 谢

本研究得到国家自然科学基金委员会和武汉工程大学提供的资金赞助,特表衷心感谢!

参考文献:

[1] BAO J, CHEN W, LIU T, et al. Bifunctional $\text{Au}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles for protein separation[J]. *Acs*

Nano, 2007, 1(4): 293-298.

- [2] CHEN F H, ZHANG L M, CHEN Q T, et al. Synthesis of a novel magnetic drug delivery system composed of doxorubicin-conjugated Fe_3O_4 nanoparticle cores and a PEG-functionalized porous silica shell[J]. *Chem Commun*, 2010, 46(45): 8633-8635.
- [3] CHEN H, DENG C, ZHANG X. Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{PMMA}$ Core - Shell - Shell Magnetic Microspheres for Highly Efficient Enrichment of Peptides and Proteins for MALDI - ToF MS Analysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(3): 607-611.
- [4] CHENG G, ZHANG J L, LIU Y L, et al. Synthesis of novel $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{CeO}_2$ microspheres with mesoporous shell for phosphopeptide capturing and labeling[J]. *Chem Commun*, 2011, 47(20): 5732-5734.
- [5] 张杰, 胡登华. 磁性纳米 Fe_3O_4 粒子的制备与应用[J]. *武汉工程大学学报*, 2011, 33(10): 4-8.
- ZHANG Jie, HU Deng-hua. Preparation and application of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles[J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2011, 33(10): 4-8. (in Chinese)
- [6] 周红, 朱明, 潘志权, 等. 功能化四氧化三铁的合成和表征及其对钙离子的吸附[J]. *武汉工程大学学报*, 2013, 35(4): 14-20.
- ZHOU Hong, ZHU Ming, PAN Zhi-quan, et al. Synthesis and adsorption of calcium ions of functionalized core-shell Fe_3O_4 nanoparticles[J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2013, 35(4): 14-20. (in Chinese)
- [7] CHENG Y, TAN R, WANG W, et al. Controllable synthesis and magnetic properties of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ microspheres[J]. *Journal of materials science*, 2010, 45(19): 5347-5352.
- [8] CUI Z M, JIANG L Y, SONG W G, et al. High-yield gas-liquid interfacial synthesis of highly dispersed Fe_3O_4 nanocrystals and their application in lithium-ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(6): 1162-1166.
- [9] DENG Y, QI D, DENG C, et al. Superparamagnetic high-magnetization microspheres with an $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ core and perpendicularly aligned mesoporous SiO_2 shell for removal of microcystins[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(1): 28-29.
- [10] DING H L, ZHANG Y X, WANG S, et al. $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ core/shell nanoparticles: The silica coating regulations with a single core for different core sizes and shell thicknesses[J]. *Chemistry of Materials*,

- 2012, 24(23): 4572-4580.
- [11] GAO J, RAN X, SHI C, et al. One-step solvothermal synthesis of highly water-soluble, negatively charged superparamagnetic Fe_3O_4 colloidal nanocrystal clusters[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(15): 7026-7033.
- [12] GAO M, LI W, DONG J, et al. Synthesis and characterization of superparamagnetic Fe_3O_4 @ SiO_2 core-shell composite nanoparticles[J]. *World Journal of Condensed Matter Physics*, 2011, 1(2): 46-49.
- [13] HU H, WANG Z, PAN L, et al. Ag-coated Fe_3O_4 @ SiO_2 three-ply composite microspheres: synthesis, characterization, and application in detecting melamine with their surface-enhanced Raman scattering[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(17): 7738-7742.
- [14] HUANG J, ZHAO R, WANG H, et al. Immobilization of glucose oxidase on $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ magnetic nanoparticles[J]. *Biotechnology letters*, 2010, 32(6): 817-821.
- [15] HUI C, SHEN C, TIAN J, et al. Core-shell Fe_3O_4 @ SiO_2 nanoparticles synthesized with well-dispersed hydrophilic Fe_3O_4 seeds[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(2): 701-705.
- [16] KANG Y S, RISBUD S, RABOLT J F, et al. Synthesis and characterization of nanometer-size Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles[J]. *Chemistry of Materials*, 1996, 8(9): 2209-2211.
- [17] SHAO M, NING F, ZHAO J, et al. Preparation of Fe_3O_4 @ SiO_2 @ layered double hydroxide core-shell microspheres for magnetic separation of proteins[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(2): 1071-1077.
- [18] WANG L, SUN Y, WANG J, et al. Preparation of surface plasmon resonance biosensor based on magnetic core/shell $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{SiO}_2$ nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces*, 2011, 84(2): 484-490.
- [19] ZHU Y, FANG Y, KASKEL S. Folate-conjugated Fe_3O_4 @ SiO_2 hollow mesoporous spheres for targeted anticancer drug delivery[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(39): 16382-16388.
- [20] ZHU Y, KOCKRICK E, LKOMA T, et al. An efficient route to rattle-type Fe_3O_4 @ SiO_2 hollow mesoporous spheres using colloidal carbon spheres templates[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(12): 2547-2553.
- [21] CHENG K, PENG S, XU C, et al. Porous hollow Fe_3O_4 nanoparticles for targeted delivery and controlled release of cisplatin[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(30): 10637-10644.

Preparation and properties of magnetic silica nanoparticles

WU Jiang-yu, XU Qian, LI Zhu, LI Zheng-qiang, HUANG Xin

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: To overcome the deficiency of magnetic ferroferric oxide nanoparticles such as agglomeration, oxidation and bad acid resistance, and to improve its use efficiency in the fields of catalyst, targeting drug delivery, bioseparation, magnetic resonance imaging and magnetic mediated hyperthermia, magnetic ferroferric oxide nanoparticles were synthesized by a co-precipitation process, and employed as the core to prepare magnetic silica nanoparticles. The nanoparticles were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscope and vibrating sample magnetometer. Besides, the magnetism and the acid resistance of nanoparticles were investigated. The particle sizes of the obtained magnetic ferrosferic oxide and magnetic silica nanoparticles are about 20 and 40 nm, and their magnetic saturation intensity is 5.7 emu/g and 5.1 emu/g respectively. In addition, the dispersibility and the acid resistance are significantly improved by the silica coating of magnetic ferrosferic oxide nanoparticles with merely a slight decrease of the magnetic saturation intensity.

Keywords: ferrosferic oxide; silica coating; magnetic nanoparticles; acid resistance

本文编辑: 龚晓宁