

文章编号: 1000-324X(2002)04-0867-05

核 - 壳式单分散二氧化硅磁性微球的制备

答 鸿, 朱以华

(华东理工大学超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海 200237)

摘 要: 利用层层自组装的方法制备了粒径和组成可裁剪、具有核 - 壳式结构的单分散二氧化硅 (SiO_2) 磁球. 用 X 射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM)、能谱 (EDS) 对样品的形貌、组成进行了分析; 用 ζ 电位的变化考察了磁性多层膜在胶体表面的逐步生长.

关 键 词: 自组装; 单分散; 二氧化硅磁球; 制备

中图分类号: TB 332 **文献标识码:** A

1 引言

目前, 在材料科学中, 人们对制备性质独特、可剪裁的、能应用于各个领域的核 - 壳结构的粒子具有极大的兴趣^[1~3]. 壳能有效地改变核的性质, 使这种复合粒子表现出壳的表面性质. 由包覆或以胶体粒子为模板制备的核 - 壳结构的粒子经常表现出独特的性质 (如电化学性质、光学性质、磁性质、催化性质、力学性质等), 因而具有广泛的科学和工学意义^[4].

磁性的胶体载体因其在生物技术领域 (如生物分离、免疫测定、固定化酶等) 的广泛应用而显得日益重要^[5,6]. 磁性微球根据其组成材料的不同可分为磁性高分子微球、磁性生物大分子微球和磁性无机物微球等. 其中磁性高分子微球和磁性生物大分子微球研究较多, 磁性无机物微球报道较少. 磁性 SiO_2 微球因其良好的稳定性近年来常用于核酸分离、生化合成、超声成像等领域^[7,8]. 磁性 SiO_2 微球的制备通常由直接的表面反应或通过包覆物的可控沉淀来制备^[8]. Ramesh^[9] 等人还报道了通过 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的声化学沉积来制备磁性 SiO_2 微球, 但该方法工艺复杂, 条件苛刻, 磁性粒子在 SiO_2 微球表面的吸附很不均匀, 且有许多游离磁粉的存在.

本文报道了以单分散的 SiO_2 微球为模板, 利用静电自组装, 合成一种新颖的、具有超顺磁性的核 - 壳结构的二氧化硅的方法. 该方法工艺简单, 不需要复杂的设备, 制备出的磁球单分散性好, 粒径及组成可控.

2 实验过程

2.1 磁流体的制备

收稿日期: 2001-07-25, 2001-09-24

基金项目: 上海市新材料中心重点资助基金 (99JC14016)

作者简介: 答 鸿 (1973-), 女, 硕士研究生. E-mail: dahong 1973@263.net

利用化学共沉淀法合成 Fe_3O_4 磁性粒子, 其粒径为 8~12nm, 经表面处理后分散在水中, 形成水性磁流体.

2.2 单分散二氧化硅磁球的制备

单分散 SiO_2 微球根据 Stöber^[10] 等人提出的在乙醇介质中氨催化水解正硅酸乙酯 (TEOS) 来制备. 将 1g SiO_2 微球加入 50mL 浓度为 1mg/mL 聚二烯丙基二甲基氯化铵 (PDADMAC)(含 0.5mol/L NaCl) 水溶液中, 超声分散, 吸附 20min, 离心, 洗涤除去未吸附的聚电解质 (1). 加入 1mL 水性磁流体, 吸附 20min. 多余的磁流体由离心分离除去 (2). 重复步骤 (1)、(2). 实验的流程图见图 1.

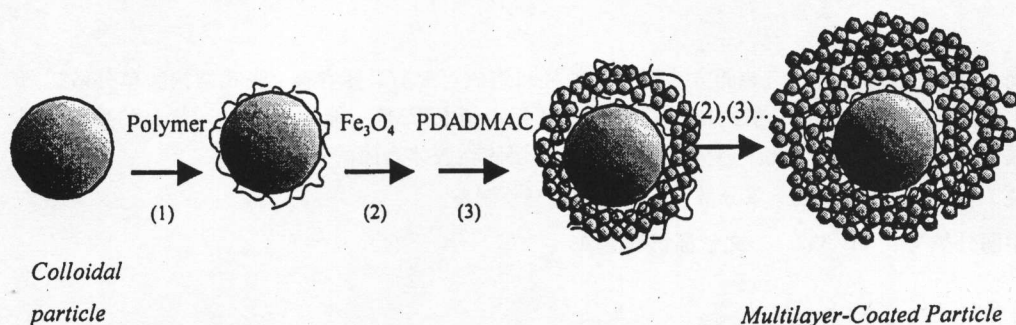


图 1 磁球制备的流程图

Fig. 1 Schematic illustration of the assembly of Fe_3O_4 /PDADMAC multilayers on monodispersed silica microspheres to form core-shell particles

2.3 分析测试

样品用 CS500A 型超声分散仪分散, 用悬浮法制样, 置于载膜铜网上干燥, 用日本 JEOL 公司 JEM-1200EX 型透射电镜观察粒子的大小和形貌, 扫描电压为 120keV; 磁球的化学成分采用英国 Link 公司 QX2000 型 EDS 谱仪分析; 利用 D/MAX- γ B 型 X 射线粉末衍射测定样品的衍射谱; Zeta 电位是在英国 MALVERN 公司的 Zetasizer 3000HS 型 Zeta 电位仪上测定的, 以纯水为溶剂 (pH=6.03).

3 结果和讨论

3.1 水性磁流体的结构特征

图 2 是纳米 Fe_3O_4 粒子形成的水基磁流体的 TEM 照片. 由图 2 可见, 纳米 Fe_3O_4 粒子在水中呈理想的单分散状态, 粒径大小在 10nm 左右. 图 3 是组成该水基磁流体的 Fe_3O_4 纳米粒子的 XRD 谱图, 图中主要衍射峰的大小和位置与标准 Fe_3O_4 的特征衍射峰相吻合, 表明粒子为 Fe_3O_4 晶体.

3.2 二氧化硅磁球的结构与形貌

3.2.1 磁球的 TEM 观察

由 TEM 照片 (图 4) 可见, 包覆了聚电解质层的 SiO_2 微球 (图 4(a)) 与未经包覆的 SiO_2 微球 (照片未给出) 几乎完全一致, 表面非常光滑. 图 4(b)、(c) 和 (d) 依次是 Fe_3O_4 /PDADMAC 单层吸附、二层吸附和三层吸附的粒子. 由图可见, Fe_3O_4 纳米粒子均吸附在微球表面, 液相中无游离磁粉存在. 纳米 Fe_3O_4 在 SiO_2 微球表面的吸附增加了表面的粗糙程度, 磁流体

在微球表面形成了非常均匀的由纳米粒子组成的膜. 微球表面 Fe_3O_4 纳米粒子的部分团聚是因为磁性粒子之间的相互作用. 从图中还可看出, 随着吸附层数的增加, 微球的直径亦

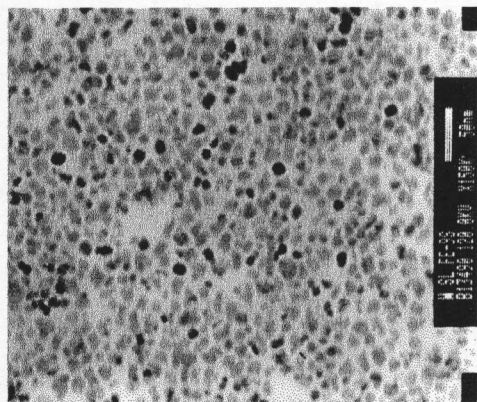


图 2 水基磁流体的 TEM 图

Fig. 2 TEM photograph of aqueous ferro-fluid

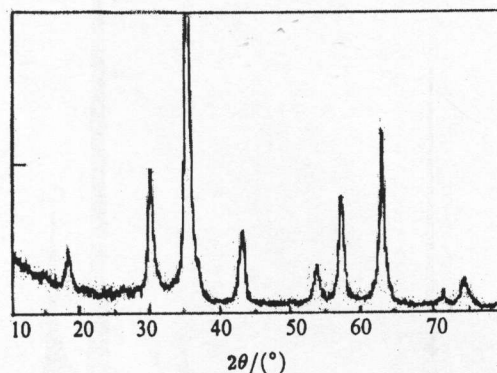


图 3 纳米 Fe_3O_4 的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of Fe_3O_4 nanocrystals

增加. 直径的增长值为 77nm(b), 163nm(c), 226nm(d)(粒径的大小由 TEM 照片量出, 取平均值). 每次吸附直径的增长在 63~86nm 之间, 也就是说, 每次吸附的 Fe_3O_4 纳米层厚度在 31~43nm 之间, 相当于每次吸附 3~4 层纳米 Fe_3O_4 . 由此可以看出, 胶体表面磁性膜的厚度可通过磁流体的层层吸附来控制.

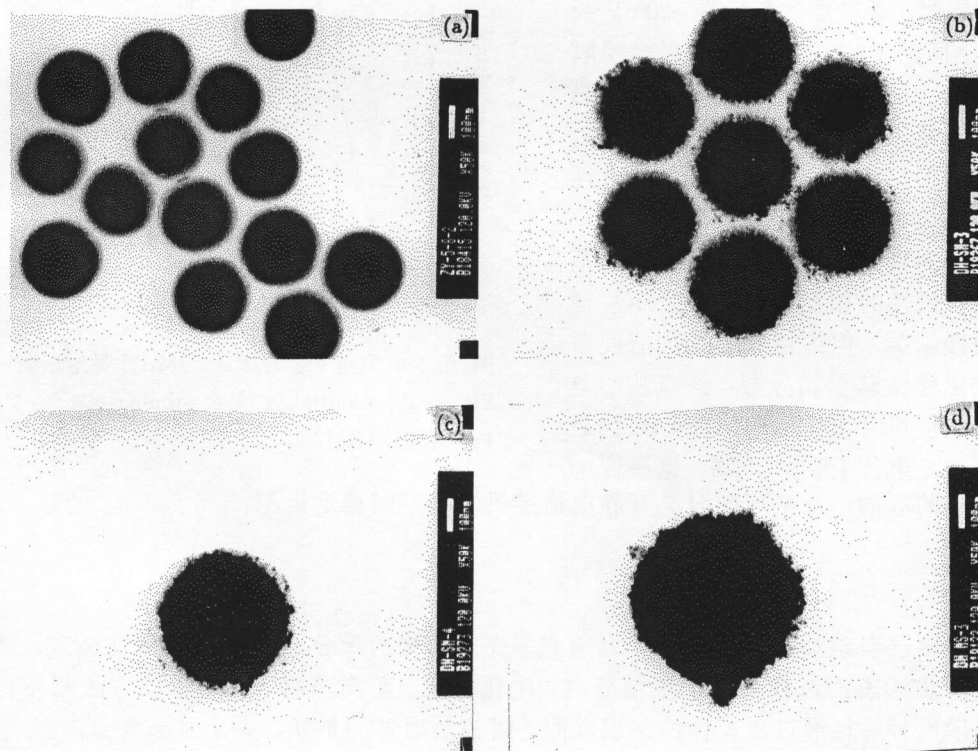


图 4 磁性 SiO_2 微球的 TEM 照片

Fig. 4 TEM photograph of magnetic silica microspheres

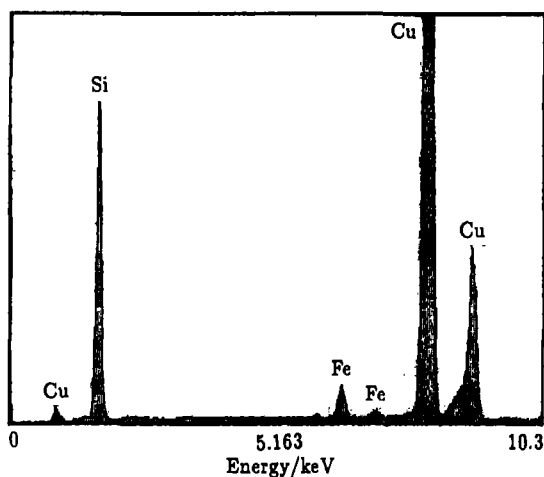
图 5 SiO_2 磁球的能谱 (EDS) 图

Fig. 5 EDS spectrum of the magnetic microspheres

解质的交替吸附, ζ 电位呈现周期性的变化. ζ 电位的平均值为 -48mV , 当 Fe_3O_4 为最外层时, ζ 电位的数值在 -20mV ~ -30mV 之间, ζ 电位的变化代表多层膜在微球上的逐步生长. 静电吸引力是膜生长的主要驱动力.

当 PDADMAC 为最外层时, 磁性 SiO_2 的稳定性比 Fe_3O_4 为最外层时好. 当 Fe_3O_4 为最外层时, 由于微球间的范德华力和磁性的相互吸引, 磁性 SiO_2 微球会缓慢絮凝, 但搅拌或摇晃均能使磁性二氧化硅微球重新分散. 这点从 ζ 电位的数值也可看出, 当 PDADMAC 为最外层时, ζ 电位 (大小) 更高. 这是因为聚电解质的吸附, 使微球同时具有静电稳定机制和空间稳定机制.

4 结论

利用层层自组装的方法制备了具有核-壳式结构的单分散二氧化硅磁性微球, 该磁球通过进一步的表面改性可用于生物分离、生化合成、靶向药物等领域. 该方法制备出的磁球单分散性好, 且通过磁流体的多层吸附, 可控制磁球的形状、大小及磁含量.

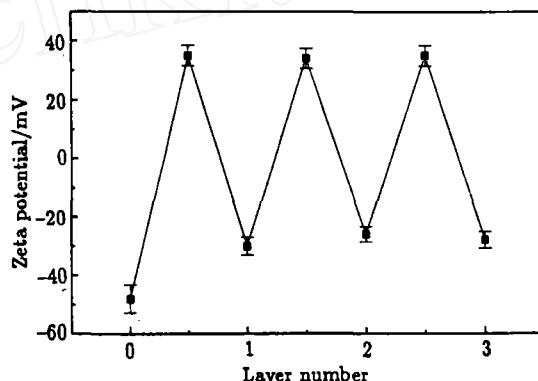
聚电解质 PDADMAC 和磁流体在胶体 SiO_2 表面的交替吸附使粒子表面 ζ 电位呈现周期性的变化, 表明了多层膜在 SiO_2 表面的逐步生长.

3.2.2 SiO_2 磁球的能谱分析 (EDS)

图 5 给出了 SiO_2 磁性微球的 EDS 能谱图. 由图 5 可见, EDS 能谱图上有明显的 Si、Fe 和来自载样品铜网的 Cu 峰. Si 峰强度很高, 来自 SiO_2 微球, Fe 峰也很明显, 是包覆在氧化硅微球表面的纳米氧化铁磁性粒子的贡献. 图 4、5 的结果表明氧化铁磁性粒子已成功包覆于二氧化硅微球上.

3.2.3 Fe_3O_4 /PDADMAC 在微球表面吸附的 ζ 电位的变化

图 6 给出了 ζ 电位随 Fe_3O_4 /PDADMAC 吸附层数的变化关系. 未吸附 PDADMAC 的 ζ 电位为 -48mV , 阳离子聚电解质 PDADMAC 饱和吸附后的 ζ 电位为 $+35\text{mV}$, 随后吸附上磁流体后, ζ 电位变为 -30mV . 这样随着阳离子聚电

图 6 ζ 电位随 Fe_3O_4 /PDADMAC 吸附层数的变化Fig. 6 ζ -potential vs layer number of Fe_3O_4 /PDADMAC

参考文献

- [1] Velev O D, Jede T A, Lobo R F, *et al.* *Nature*, 1997, **389**: 447-448.
- [2] Holland B T, Blanford C A, Stein A. *Science*, 1998, **281**: 538-540.
- [3] Caruso F, Caruso R A, Möhwald H. *Science*, 1998, **282**: 1111-1113.
- [4] Caruso F, Spasova M, Susha A, *et al.* *Chem. Mater.*, 2001, **13**: 109-116.
- [5] Uhlen M. *Nature* 1989, **340**: 733-734.
- [6] Šafařík I, Šafaříková M. *J. Chromatogr. B*, 1999, **772**: 33-53.
- [7] Wong, Yuan N. *Production and Use of Magnetic Porous Inorganic Materials*, *US Pat.* 5,610,274, 1997, 3, 11.
- [8] Zhang M J, Itoh T, Abe M. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**: 243-246.
- [9] Ramesh S, Prozorov R, Gedanken. *A. Chem. Mater.*, 1997, **9** (12): 2996-3004.
- [10] Stöber W, Fink A, Bohn E. *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, **26**: 62-69.

Preparation of Core-Shell Monodispersed Magnetic Silica Microspheres

DA Hong, ZHU Yi-Hua

(Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The fabrication of core-shell monodispersed magnetic silica microspheres with tailored dimensions and compositions was accomplished by layer-by-layer self-assemble. The morphology and compositions of samples were characterized by XRD TEM, EDS. The alternating ζ -potentials were utilized to indicate the stepwise growth of multilayer films on colloids.

Key words self-assemble; monodispersed; magnetic SiO₂ microspheres; preparation