

铁氧化物纳米晶自组装空心微球的制备、表征及其应用

曹少文, 朱英杰, 王可伟, 陈峰, 程国峰, 黄月鸿

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 铁氧化物纳米材料和纳米结构空心微球分别代表了材料研究中组分和结构的研究热点. 而由铁氧化物纳米晶自组装形成的空心微球的研究则是二者相结合, 具有重要的科学意义和良好的应用前景. 虽然已发展了多种方法制备各种单质及化合物的空心微球, 但铁氧化物纳米晶自组装空心微球的制备方法报道较少. 本文简要介绍了近几年发展起来的多种铁氧化物纳米晶自组装空心微球的一些制备方法, 利用上述方法, 制备出了多种不同组成单元、不同尺寸、不同空心程度的铁氧化物纳米晶自组装空心微球, 对所制备的铁氧化物纳米晶自组装空心微球进行了表征, 并初步介绍了所制备的铁氧化物纳米晶自组装空心微球在药物缓释和环境领域中的应用.

关键词: 铁氧化物; 空心微球; 纳米晶; 自组装; 综述

中图分类号: TB332

文献标识码: A

Preparation, Characterization and Application of Hollow Microspheres Assembled with Nanocrystals of Iron Oxides

CAO Shao-Wen, ZHU Ying-Jie, WANG Ke-Wei, CHEN Feng, CHENG Guo-Feng, HUANG Yue-Hong

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Nanostructured hollow microspheres of iron oxides are promising for the applications in the fields of magnetic storage media, catalysis, pigments, adsorbents, biomedicine, sensors, *etc.*, due to their low toxicity, excellent magnetic properties, chemical stability, biocompatibility, corrosion resistance, low density and high specific surface area. The investigation on hollow microspheres assembled with nanocrystals of iron oxides is of especially scientific interest and technological importance. Herein, we briefly review several novel methods that have been developed in recent years for the preparation of nanostructured hollow microspheres of iron oxides constructed by self-assembly with different building blocks, sizes and hollow interiors. And the potential applications of the as-prepared iron oxide hollow microspheres in the fields of drug delivery, adsorption and photocatalysis are also discussed.

Key words: iron oxide; hollow microsphere; nanocrystal; self-assembly; review

铁的氧化物(Fe_xO_y)和羟基氧化物(FeOOH)在地壳中的含量相当丰富, 广泛分布在水、土壤和岩石中, 它们主要包括 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、 FeO 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 $\delta\text{-FeOOH}$ 等. 铁氧化物具有低毒性、优越的磁性、化学稳定性和抗腐蚀性等优点, 在颜料^[1]、磁性存储材料^[2]、催化剂^[3-7]、吸附剂^[8-9]、生物医学工程^[10-12]、传感器材料^[13-15]等领域广泛应用.

近年来, 无机空心微球的研究引起人们广泛关注. 无机空心微球具有密度低、比表面积大等特点, 由纳米晶自组装形成的空心微球还具有纳米孔和空心结构, 在化学、催化、生物医学和材料科学等领域具有广泛的应用前景^[16-21].

铁氧化物和纳米结构空心微球分别代表材料研究中组分和结构的研究热点, 近年来取得了一些很有意义的成果. 而由铁氧化物纳米晶自组装形成的

收稿日期: 2010-09-06; 收到修改稿日期: 2010-11-13

基金项目: 上海市纳米科技专项基金(1052nm06200, 0852nm05800)

Shanghai Science and Technology R&D Fund (1052nm06200, 0852nm05800)

作者简介: 曹少文(1984-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 朱英杰, 研究员. E-mail: y.j.zhu@mail.sic.ac.cn

空心微球的研究则是二者相结合, 具有重要的科学意义和良好的应用前景, 其制备引起科技工作者的很大兴趣, 而探索铁氧化物纳米晶自组装空心微球的制备方法具有重要的研究价值。

虽然发展了多种方法制备各种单质及化合物的空心微球, 但铁氧化物纳米晶自组装空心微球的制备方法报道较少。本文简要介绍了近年来发展出来的多种铁氧化物纳米晶自组装空心微球的制备方法, 包括结合溶剂热、微波反应、模板法、前驱体热解法各自优势的前驱物模板转化法; 结合离子液体、微波反应和溶剂热各自优势的离子液体辅助微波溶剂热法等^[22-25]。并初步介绍了利用上述方法, 制备出多种不同组成单元、不同尺寸、不同空心程度的铁氧化物纳米晶自组装空心微球; 还介绍了所制备的铁氧化物纳米晶自组装空心微球在药物缓释和环境领域中的一些应用。

1 前驱物模板转化法

1.1 前驱物模板转化法制备铁氧化物纳米片自组装空心微球^[22-23]

近几年来, 本课题组结合溶剂热、微波反应、模板法、前驱体热解法的优点发展了一种前驱物模板转化法, 制备出多种不同组成的铁氧化物纳米片自组装空心微球。这种方法的优点之一是利用同一种前驱物在不同热处理条件下, 可以得到多种不同物相的铁氧化物纳米片自组装空心微球。

首先利用溶解、重结晶并发生还原作用的过程, 制备出一种铁的前驱物, 它是由 $\text{FeC}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 纳米片通过自组装形成的空心微球; 然后以该前驱物作为铁的源物质和模板, 在不同热处理条件下将前驱物转化为 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米片自组装空心微球。

采用微波溶剂热法制备前驱物。在室温下将 0.541g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.600g 十二烷基苯磺酸钠

(SDBS) 搅拌溶解于 20 mL 乙二醇中, 另将 0.160 g NaOH 室温搅拌溶解于 10 mL 乙二醇中。将上述两种溶液混合, 室温搅拌, 得到均匀分散的悬浮液。取 20 mL 悬浮液转入聚四氟乙烯内衬中(内衬容量为 60 mL), 密封。将内衬放入微波溶剂热反应装置中, 微波加热到 200℃ 并保温 90 min, 得到前驱物。将上述前驱物在不同的热处理条件下热处理得到三种铁氧化物纳米片自组装空心微球: 将前驱物放入管式炉中, 通入氮气气氛, 于 300℃ 下煅烧 1 h, 得到黑色的 Fe_3O_4 粉末; 将前驱物放入管式炉中, 在 300℃ 下于空气中煅烧 1 h, 得到红棕色的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末; 将前驱物放入管式炉中, 以 1℃/min 的升温速率在空气中将炉温升至 500℃, 然后立即自然降温, 得到红色的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末。

图 1 为采用微波-溶剂热法在 200℃ 下制备的前驱物的 SEM 和 TEM 照片^[22], 从图中可以看到, 前驱物是由纳米片组装成的空心微球, 空心微球的直径在 2~4 μm 之间。图 1(a) 中的 SEM 插图和图 1(c) 的 TEM 照片证明了前驱物具有空心结构。从图 1(b) 的高倍 SEM 照片及其插图可以看出, 前驱物中的纳米片组装成三维交错的网状结构, 并在空心微球的壳上形成多孔结构。这些有趣的结构特征是前驱物作为转换源和形貌模板以制备具有相似形貌的 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的关键。

图 2 为前驱物在不同的热处理条件下得到的 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米片自组装空心微球的 SEM 照片^[22], 从图中可以看到, Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米片自组装空心微球的形貌与前驱物相似。这些由 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米片自组装形成的多级纳米结构空心微球的尺寸也和前驱物相似。也就是说, 前驱物的形貌在转化成 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 后可以成功保持。采用与前面相同的前驱物, 在不同的热处理条件下热处理可以得到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米结构空心微球^[23]。SEM 照片显示所制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形貌和前驱物相似, 是由纳米片自组装而形成的多级纳米结构空心微

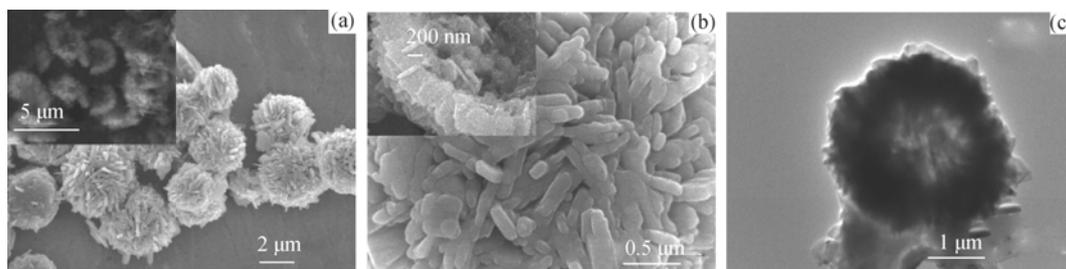


图 1 采用微波-溶剂热法在 200℃ 下制备的前驱物纳米片自组装空心微球的 SEM ((a), (b)) 和 TEM (c) 照片^[22]

Fig. 1 SEM ((a), (b)) and TEM (c) images of the precursor microspheres assembled with nanosheets prepared by microwave-solvothermal method at 200℃^[22]

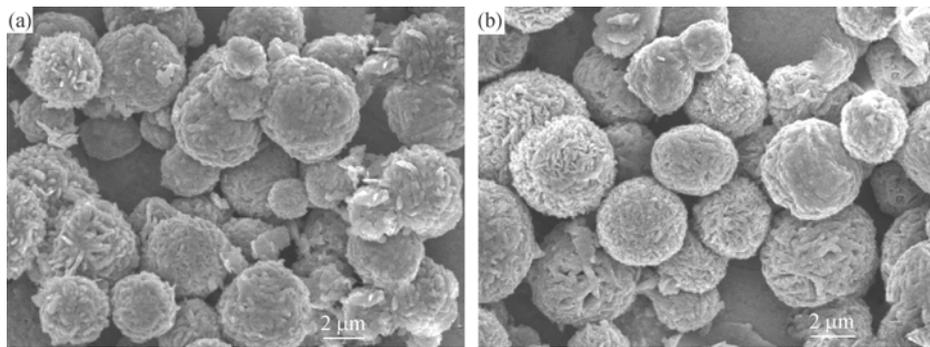


图 2 前驱物在不同的热处理条件下热处理得到的 Fe_3O_4 (a) 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (b) 纳米片自组装空心微球的 SEM 照片^[22]
Fig. 2 SEM images of Fe_3O_4 ((a), (b)) and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ((c), (d)) microspheres assembled with nanosheets prepared by thermal transformation of the precursor^[22]

球. 也就是说, 前驱物的形貌在转化成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 后被成功地保持下来. 在 TEM 照片上观测到了空心结构的存在. 这些由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米片组装成的多级纳米结构空心微球的直径(在 $2\sim 4\mu\text{m}$ 之间)也和前驱物相似. 这些结果表明这种方法很适合制备由 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米片自组装形成的多级纳米结构空心微球.

1.2 前驱物模板转化法制备铁氧化物多级纳米结构核壳空心微球^[24-25]

利用 Ostwald 熟化机制在乙二醇体系中制备出一种铁的前驱物, 它是由纳米片自组装形成的多级纳米结构核壳空心微球. 利用前驱物模板转化法将该前驱物在不同热处理条件下转化为具有纳米多孔结构、高比表面积和高饱和磁化率的 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 多级纳米结构核壳空心微球以及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 多级纳米结构核壳空心微球^[24-25].

在室温下将 $0.135\text{ g FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.08 g 尿素搅拌溶解于 25 mL 乙二醇中, 得到均匀分散的溶液. 将得到的溶液全部转入聚四氟乙烯内衬中(内衬容量为 50 mL), 密封. 将内衬放入溶剂热反应釜中, 在 160°C 下溶剂热反应 15 h , 得到前驱物. 将上述前驱物放入管式炉中, 通氮气气氛, 在 300°C 下煅烧 1 h , 得到黑色的 Fe_3O_4 粉末. 将前驱物放入管式炉中, 在 300°C 下空气中煅烧 1 h , 得到红棕色的

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末. 将上述前驱物放入管式炉中, 以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在空气中升温至 500°C , 然后立即自然降温, 得到红色的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末.

图 3 为所制备前驱物的 SEM 和 TEM 照片^[24], 从图中可以看到, 前驱物是由纳米片组装成的多级纳米结构核壳空心微球, 其中图 3(b)、(c)证明了前驱物的核壳空心结构, 微球表面的高倍 SEM 照片(如图 3(b))则说明前驱物中的纳米片在球壳上组装成三维交错的网状结构. 这些特殊的结构是其作为转换源和形貌模板, 以制备具有相似结构的 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的关键.

图 4(a)、(b)和(c)、(d)分别是所制备 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 样品的 SEM 和 TEM 照片^[24], 从图中可以看到, 纳米片在微球壳上相互交错组装成三维网状结构, 前驱物多级纳米结构核壳空心微球的形貌在转化成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 后被成功的保持下来. 这些由 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 纳米片组装成的多级纳米结构空心微球的直径也和前驱物相似. 所制备的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 多级纳米结构核壳空心微球的比表面积分别为 102 、 $113\text{ m}^2/\text{g}$, 且具有纳米多孔结构, 这比前面讨论的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 非核壳空心微球的比表面积有了明显提高. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 多级纳米结构核壳空心微球的氮吸附脱附曲线及孔径分布曲线显示, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 多级纳米结构核壳空心微球的平

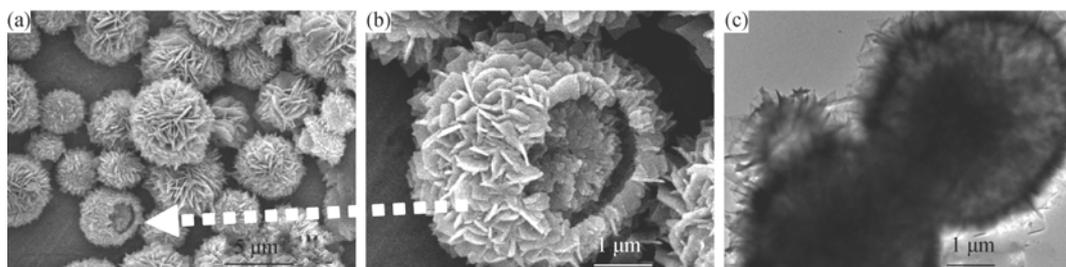


图 3 前驱物多级纳米结构核壳空心微球的 SEM((a)、(b))和 TEM (c)照片^[24]
Fig. 3 SEM ((a), (b)) and TEM (c) images of the precursor hollow core/shell hierarchical microspheres^[24]

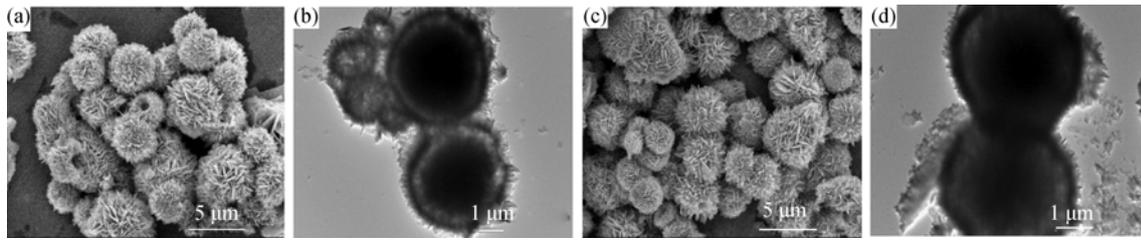


图4 ((a)、(b)) γ - Fe_2O_3 和((c)、(d)) Fe_3O_4 铁氧化物多级纳米结构核壳空心微球的SEM和TEM照片^[24]
Fig. 4 SEM and TEM images of the as-prepared hollow core/shell hierarchical microspheres of iron oxides ((a), (b)) γ - Fe_2O_3 ; ((c), (d)) Fe_3O_4 ^[24]

均孔径分别为 9.1 和 7.1 nm, 这比前面讨论的 γ - Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 非核壳空心微球的平均孔径也要小. 这说明与非核壳空心微球相比, 核壳空心微球形貌更有利于大量纳米多孔结构的形成, 从而得到具有更大比表面积的产物.

采用同一前驱物通过不同的热处理可以制备 α - Fe_2O_3 多级纳米结构核壳空心微球^[25], 前驱物多级纳米结构核壳空心微球的形貌在转化成 α - Fe_2O_3 后被成功保持下来. 这些结果表明这种简单的方法采用同一种前驱物可以制备由 Fe_3O_4 、 γ - Fe_2O_3 和 α - Fe_2O_3 纳米片自组装形成的多级纳米结构核壳空心微球.

2 离子液体辅助微波溶剂热法^[26]

结合离子液体、微波反应和溶剂热法的优点, 本课题组发展了一种离子液体辅助微波溶剂热法, 制备出由纳米颗粒自组装形成的 α - FeOOH 空心微球. 通过对 α - FeOOH 空心微球进行热处理制备出了由纳米颗粒组装形成的 α - Fe_2O_3 空心微球, 所制备的 α - Fe_2O_3 空心微球比分散的 α - Fe_2O_3 纳米颗粒具有更优良的光催化性能^[26]. 通过在 α - FeOOH 空心微球表面吸附二价铁离子的自催化作用, 制备出了具有高饱和磁化率、低剩磁和低矫顽力的 Fe_3O_4 空心微球.

在室温下将 0.202 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、0.08 g 尿素和 0.5 mL $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ 搅拌溶解于 25 mL 去离子水

中, 得到均匀分散的溶液. 将得到的溶液全部转入聚四氟乙烯内衬中(内衬容量为 60 mL), 密封. 将内衬放入微波溶剂热反应装置中, 微波加热到 160°C 并保温 30 min, 得到 α - FeOOH 空心微球. 将上述干燥的 α - FeOOH 空心微球置于马弗炉中, 空气中以 5°C/min 的速率升至 275°C, 并保温 1 h, 然后自然冷却, 得到红色的 α - Fe_2O_3 粉末. 将 0.036 g 干燥的 α - FeOOH 空心微球和 0.056 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加入 30 mL 去离子水中, 超声分散 10 min, 然后加入 2 mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 继续超声 5 min 后, 得到黑色的 Fe_3O_4 粉末.

图5是所制备得到的 α - FeOOH 的SEM和TEM照片^[26], 可以看到样品为 α - FeOOH 纳米颗粒自组装形成的空心微球, 直径约 1 μm . 其中图5(b)给出了残缺的微球的形貌, 表明空心结构的存在. 单个微球表面的高倍SEM照片表明空心微球是由纳米颗粒自组装形成的. TEM照片(图5(b))进一步证明了微球内部空心结构的存在. 图5(b)插图为单个球的选区电子衍射花样, 电子衍射具有单晶衍射特征, 最近的三个衍射点分别对应 α - FeOOH 的(020)、(001)和(021)晶面, 表明空心微球的组成单元 α - FeOOH 纳米晶并不是杂乱聚集的, 而是具有一致的取向. 图5(c)为高分辨TEM照片, 可以清晰地看到 α - FeOOH 空心微球中的纳米晶具有一致的生长方向, 说明空心微球是由 α - FeOOH 纳米晶通过定向聚集自组装而形成的.

图6(a)是热处理后所得的 α - Fe_2O_3 样品的SEM照片, 可以看出, 在 α - FeOOH 转变为 α - Fe_2O_3 的过

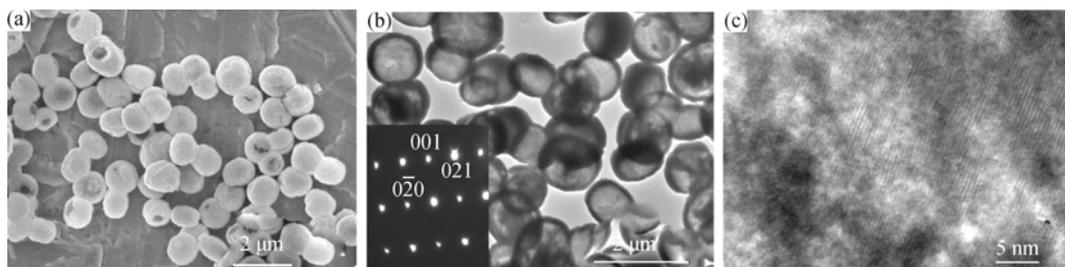


图5 α - FeOOH 空心微球的SEM和TEM照片^[26]

Fig. 5 SEM and TEM images of α - FeOOH hollow microspheres^[26]

(a) SEM image; (b) TEM image, inset of (b) is SAED pattern of an individual hollow microsphere; (c) HRTEM image

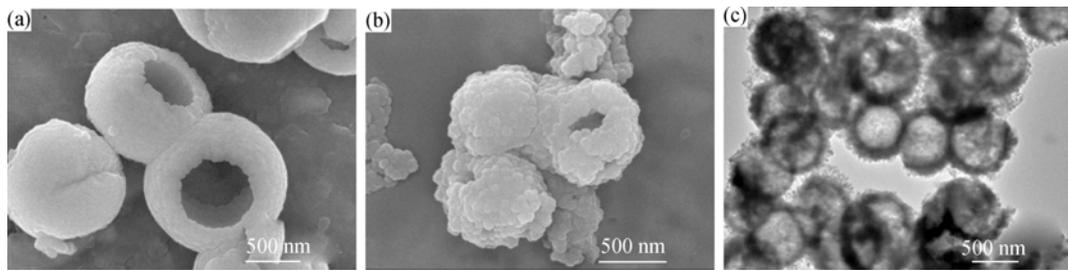


图 6 α - Fe_2O_3 空心微球的 SEM 照片(a); Fe_3O_4 空心微球的 SEM 照片(b)和 TEM 照片(c)^[26]

Fig. 6 (a) SEM images of α - Fe_2O_3 hollow microspheres; SEM(b) and TEM(c) images of Fe_3O_4 hollow microspheres^[26]

程中, 纳米晶组装的空心微球形貌可以保持下来, 空心微球的尺寸也基本保持不变, 组成空心微球的纳米颗粒的尺寸小于 20 nm. 有报道提出, 在水溶液中, γ -或 α - FeOOH 颗粒表面吸附 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Fe}(\text{OH})^+$ 时, 通过 Fe^{2+} 的自催化作用, 能够形成 Fe_3O_4 ^[27-29]. 由 FeOOH 和 Fe^{2+} 反应形成 Fe_3O_4 包括两个步骤^[30]: (a) FeOOH 颗粒表面吸附 Fe^{2+} 形成中间产物; (b) 中间产物向 Fe_3O_4 的转变. 据此, 本课题组通过在 α - FeOOH 空心微球表面吸附 Fe^{2+} 离子, 利用 Fe^{2+} 离子的自催化作用制备了 Fe_3O_4 空心微球. 图 6(b) 是所制备的 Fe_3O_4 产物的 SEM 照片, 其形貌仍为纳米颗粒组装的空心微球, 这从图 6(c) 中的 TEM 照片中也得到证明.

综上所述, 本课题组发展了多种铁氧化物空心微球的制备方法, 包括结合了溶剂热、微波反应、模板法、前驱体热解法各自优势的前驱物模板转化法, 以及结合了室温离子液体、微波反应和溶剂热各自优势的离子液体辅助微波溶剂热法等. 制备出多种不同组成单元、不同尺寸、不同空心程度的铁氧化物纳米晶自组装空心微球, 包括单层空心及核壳空心微球等. 所制备的空心微球的组成单元包括纳米片和球形纳米颗粒等. 这些方法的优点之一是利用同一种前驱物作为铁的源物质和模板在不同热处理条件下, 可以得到多种不同物相的铁氧化物自组装空心微球, 包括 Fe_3O_4 、 γ - Fe_2O_3 以及 α - Fe_2O_3 自组装空心微球. 在前驱物转化为铁氧化物过程中, 纳米晶自组装的空心微球形貌可以保持下来, 并且空心微球的尺寸也基本保持不变.

3 铁氧化物纳米晶自组装空心微球的其它制备方法举例

文献报道的铁氧化物空心微球的制备多为水热/溶剂热法^[31-40]. Titirici 等^[31]报道了水热法合成 Fe_2O_3 空心微球, 采用 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为铁源、葡萄糖作为碳源, 在 180°C 反应 24 h, 得到含碳

前驱物, 然后在 500°C 空气气氛中煅烧 4 h 除去碳核得到 Fe_2O_3 空心微球. 有一些方法中使用表面活性剂作为形貌调控剂. 例如, 采用十二烷基三甲基溴化胺 (CTAB) 为表面活性剂, 以 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 NaH_2PO_4 作为反应物, 在水溶液中 180°C 水热处理 8 h, 得到 α - Fe_2O_3 空心微球^[32]. 谢毅等^[33]采用乙二醇和水混合溶剂, 草酸铁钾作为反应物, 在 150°C 溶剂热反应 48 h, 然后在 450°C 空气气氛中煅烧 3 h 得到 α - Fe_2O_3 空心微球; 所制备的 α - Fe_2O_3 空心微球是由纳米晶自组装形成的, 在室温下对甲醛和乙醇表现出很高的气敏性, 在锂离子电池中也具有较好的性能. 利用铁的配合物溶液的水热反应也可以制备 Fe_2O_3 空心微球. Du 等^[34]采用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作为反应物, 利用铁与草酸之间形成的配合物, 在 150°C 或 180°C 水热反应 10 h, 得到了 Fe_2O_3 空心微球. 朱俊杰等^[35]在乙二醇中, 采用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 CH_3COONa 作为反应物在 200°C 溶剂热处理 10 h, 得到 Fe_3O_4 空心微球, 所制备的 Fe_3O_4 空心微球具有较高的室温饱和磁化率, 还对 Fe_3O_4 空心微球作为药物载体的应用进行了研究. 采用类似的溶剂热方法, 以 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 替代 CH_3COONa , 也可以得到 Fe_3O_4 空心微球^[36]. Lian 等^[37]以无水乙醇为溶剂、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为铁源、十二烷基三甲基溴化胺为表面活性剂, 在 160°C 溶剂热反应 24 h, 得到 α - Fe_2O_3 空心微球. Mao 等^[38]在没有表面活性剂和模板的水热条件 (180°C , 8 h) 下, 以 FeCl_3 和 H_3PW_{12} 为反应物, 制备得到尺寸为 $600\sim 700$ nm 的 α - Fe_2O_3 空心微球. Qian 等^[41]在乙醇和水混合溶剂中, 采用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为铁源, 尿素作为碱源, 以炭球做硬模板, 在 60°C 反应 48 h, 得到含碳前驱体. 该前驱体在 500°C 空气煅烧 3 h 得到 α - Fe_2O_3 空心微球.

超声化学法也可用来制备 α - Fe_2O_3 空心微球^[42], 采用五羰基铁作为铁源, 以炭球做硬模板, 先制备出铁/碳复合材料, 然后通过热处理得到 α - Fe_2O_3 空心微球. Jagadeesan 等^[43]以炭球做硬模板, 以

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作为反应物,以乙醇作为溶剂,采用超声化学法、Sol-Gel法与热处理相结合,得到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心微球。

其它铁氧化物空心微球的制备方法还包括铁纳米粒子高温氧化-酸腐蚀^[44]等。

4 铁氧化物纳米晶自组装空心微球的性能和应用

本课题组研究了所制备的铁氧化物纳米晶自组装空心微球的磁性^[22]。聚乙二醇(PEG)是一种中性无毒、亲水且生物相容的聚合物,据此我们利用PEG来对所制备的 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶自组装空心微球进行表面改性。一方面,聚乙二醇一端的-OH连接在铁氧化物表面,另一端的-OH则增加了其亲水性;另一方面,聚乙二醇的空间位阻作用也有利于铁氧化物空心微球在水溶液中的稳定。经聚乙二醇表面改性后的 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶自组装空心微球的室温磁化曲线显示了超顺磁特性,饱和磁化率分别达到31.4和48.3 $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 。BET比表面测试显示, Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶自组装空心微球的比表面积分别为62和56 m^2/g 。较大的比表面积和纳米片自组装形成的多级纳米结构这一形貌特征也相吻合,这有利于它们在药物输运和药物缓释中的应用。 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶自组装空心微球的氮吸附脱附曲线及孔径分布曲线显示,两条孔径分布曲线上均有2个峰值,其中3 nm左右的峰对应纳米片表面存在的纳米孔,而10 nm左

右的峰对应于纳米片之间交错而形成的小孔。 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶自组装空心微球的平均孔径分别为10.2和16.3 nm。这些多孔结构的形成源于前驱物分解时有机成分的移除和纳米片之间交错而形成的小孔。这些纳米孔结构为空心微球内外的化学物质运输提供了通道,有助于化学物质如药物分子、有机分子、重金属离子和聚合物分子的吸附和输送。

本课题组研究了所制备的 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶自组装空心微球在药物装载和缓释中的应用。以布洛芬为模型药物,将聚乙二醇改性后的 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶自组装空心微球粉末加入到40 mg/mL 的布洛芬正己烷溶液中进行载药,一定时间后将载药载体分离、干燥并压片。然后将所压成的片浸入pH为7.4的模拟体液中,在37℃的摇床中恒定速率进行摇晃。在一定的时间间隔下,取出2 mL释放介质,同时向原溶液中补充2 mL新模拟体液。图7(a)为药物装载前后布洛芬正己烷溶液的紫外吸收光谱图,可以看到布洛芬的263 nm特征峰在装药前后未发生改变。基于263 nm处的吸光度得到布洛芬正己烷溶液的浓度标准曲线,可以计算得到PEG改性后的 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶自组装空心微球的载药量分别为297和237 mg/g ,该结果显示了它们作为药物载体所具有的高药物装载能力。PEG改性后的 Fe_3O_4 纳米晶自组装空心微球的载药量比PEG改性前的空心微球载药量大,这与它们的比表面积值(分别为62和56 m^2/g)相吻合。

图7(b)和(c)是136 h内两个载药系统在模拟体

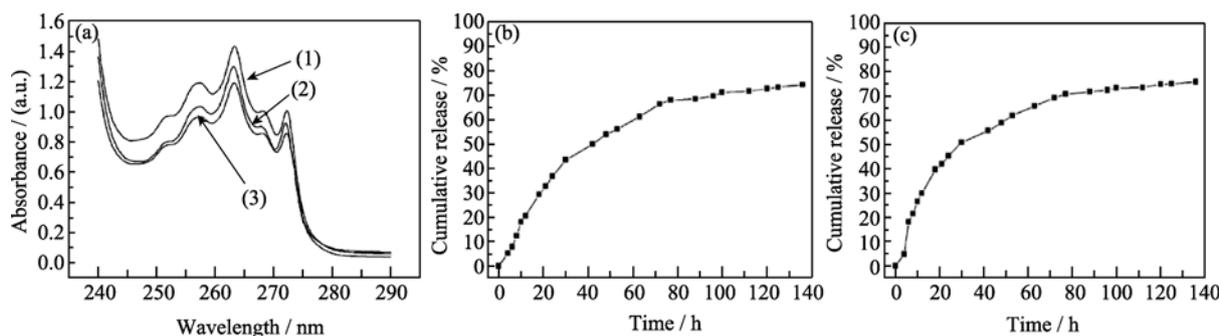


图7 (a)紫外吸收光谱:(1) 装载前的布洛芬正己烷溶液;(2) 聚乙二醇改性的 Fe_3O_4 纳米晶自组装空心微球装载药物后的布洛芬正己烷溶液;(3) 聚乙二醇改性后的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶自组装空心微球装载药物后的布洛芬正己烷溶液;(b) 聚乙二醇改性的 Fe_3O_4 纳米晶自组装空心微球装载的布洛芬在模拟体液中的药物缓释曲线;(c) 聚乙二醇改性的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶自组装空心微球装载的布洛芬在模拟体液中的药物缓释曲线^[22]

Fig. 7 (a) UV-Vis absorption spectra: (1) the hexane solution containing ibuprofen before ibuprofen loading in hollow microspheres, (2) the hexane solution containing ibuprofen after ibuprofen loading in PEG-coated Fe_3O_4 hierarchically nanostructured hollow microspheres assembled by nanosheets, and (3) the hexane solution containing ibuprofen after ibuprofen loading in PEG-coated $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hierarchically nanostructured hollow microspheres assembled by nanosheets; (b) Ibuprofen release curve from ibuprofen-PEG-coated Fe_3O_4 hollow microspheres in simulated body fluid (c) Ibuprofen release curve from ibuprofen-PEG-coated $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hollow microspheres in simulated body fluid^[22]

液中的药物释放曲线. 可以看出, 两条曲线都呈现出持续的药物释放行为, 具有药物缓释的特性, 其药物释放速率也基本接近. 对于 PEG 改性后的 Fe_3O_4 纳米晶自组装空心微球载药体系, 约 37% 的布洛芬在开始的 24 h 内释放出来, 约 67% 在 72 h 内释放出来, 然后药物释放速率降低, 释放量在 136 h 内达到 74%. 类似地, 对于 PEG 改性后的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶自组装空心微球载药体系, 约 45% 的布洛芬在开始的 24 h 内释放出来, 约 69% 在 72 h 内释放出来, 然后药物释放速率降低, 释放量在 136 h 内达到 76%. 这两种载药系统相似的药物释放行为可以归结于它们类似的多级纳米空心结构. PEG 链上的 $-\text{OH}$ 基团和布洛芬表面的 $-\text{COOH}$ 基团可能形成氢键, 从而延缓了药物分子的释放. 本课题组研究了 2~72 h 之间的药物释放量和释放时间平方根之间的关系, 发现它们呈线性关系, 这说明该药物释放行为遵循典型的菲克扩散定律.

同时还研究了所制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶自组装空心微球的光催化性能, 做了一组对比试验^[23]. 将 20mg 不同的样品分别加入到 50 mL 浓度为 20mg/L 的水杨酸溶液中, 置于紫外光辐射下进行光催化降解试验. 实验结果表明, 当光催化剂为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶自组装空心微球时, 随着紫外光辐照时间的增长, 水杨酸的浓度迅速下降. 作为对比, 用 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 环状纳米颗粒^[13]代替 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶自组装空心微球作为光催化剂, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶自组装空心微球的光催化性能要明显优于环状纳米颗粒, 这说明纳米片组装的多级纳米结构空心微球这一结构特征有益于改善 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的光催化性能.

并且评估了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶自组装空心微球对有机污染物的吸附性能, 选用甲基橙这一典型有机污染物来进行测试^[23]. 在第一个吸附循环中, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶自组装空心微球对甲基橙的吸附率在 60 min 内达到约 50%. 该吸附性能可能是由于甲基橙分子和空心微球表面的静电吸引作用所致. 为研究 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶自组装空心微球的可循环利用性, 将第一个吸附循环后的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品置于空气中 400℃ 煅烧 2 h, 然后用煅烧后的样品进行第二次吸附实验, 并用同样的方式进行了第三次吸附循环的测试. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶自组装空心微球对甲基橙的吸附率在第二以及第三次吸附循环中仍可达到 45% 和 43%. 该结果表明所制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶自组装空心微球可以反复用做有机污染物的吸附剂, 并且仅通过空气煅烧这种简单实用的方式即可达到循环利用.

本课题组测定了 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 多级纳米结构核壳空心微球的磁性能^[24], Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 多级纳米结构核壳空心微球显示了超顺磁特性, 它们的饱和磁化率分别为 50.1 和 34.4 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$.

利用 PEG 对 Fe_3O_4 多级纳米结构核壳空心微球进行改性, 并用改性后的 Fe_3O_4 多级纳米结构核壳空心微球作为载体进行了药物装载和释放实验. 作为对比, 本课题组也进行了未用 PEG 改性的 Fe_3O_4 多级纳米结构核壳空心微球的药物装载和缓释实验. 根据 263 nm 处的吸光率得到的布洛芬正己烷溶液的浓度标准曲线, 计算得到 PEG 改性后的 Fe_3O_4 和未改性的 Fe_3O_4 多级纳米结构核壳空心微球的载药量分别为 643 和 657mg/g, 这个结果显示了它们作为药物载体的高载药能力; 这一数值也比前面讨论的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 非核壳空心微球的载药量高很多. 这一实验结果可以解释为布洛芬正己烷溶液浓度从 40 mg/mL 提高到了 100 mg/mL, 另一方面是由于核壳空心微球载体的比表面积要比非核壳空心微球的比表面积大近一倍.

实验测试了 Fe_3O_4 多级纳米结构核壳空心微球载药系统在模拟体液中的缓释曲线^[24]. 对于 PEG 改性后的 Fe_3O_4 核壳空心微球载药系统, 约 43% 的布洛芬在 6 h 释放出来, 约 78% 在 24 h 释放出来, 然后药物释放速率降低, 并且在 48 h 时布洛芬释放量达到 87%. 对于未用 PEG 改性的 Fe_3O_4 核壳空心微球载药系统, 其药物释放速率较高, 约 53% 的布洛芬在 6 h 释放出来, 约 77% 布洛芬在 12 h 释放出来, 然后药物释放速率降低, 在 24 h 时布洛芬释放量达到 86%. 这可能是由于 PEG 表面的 $-\text{OH}$ 和布洛芬分子的 $-\text{COOH}$ 形成氢键, 从而减缓了 PEG 改性后的 Fe_3O_4 核壳空心微球载药系统的药物释放速率. 纯布洛芬片的释放曲线显示所有的药物在 8h 内完全释放出来. 可见纳米药物载体的使用, 可以大大延长药物释放时间.

本课题组分别研究了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 多级纳米结构核壳空心微球在紫外光辐照下对水杨酸和苯酚的光催化作用^[25]. 实验结果显示, 随着辐照时间的增加, 水杨酸的浓度迅速下降, 在 75min 时其降解率已超过 60%. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 多级纳米结构核壳空心微球作为光催化剂时, 在紫外光辐照时间为 360min 时, 苯酚的降解率达到 60%. 在对比实验中, 没有光催化剂存在时苯酚的降解速率在 120min 以前相当缓慢, 而 120 min 以后才开始逐渐降解, 在 360 min 时, 其降解率才达到 29%. 这说明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 多级纳米结构核壳空心微球具有较好的光催化性能.

5 总结和展望

本文综述了多种铁氧化物纳米晶自组装形成的空心微球的制备方法, 总体来说可分为前驱物模板转化法和微波辅助溶剂热法. 利用这些方法可制备出多种不同组成单元、尺寸和空心程度的铁氧化物纳米晶自组装形成的空心微球, 它们具有较大的比表面积和多孔的结构特征. 介绍了这类空心微球的性能以及在药物缓释和环境领域中的应用. 上述结果虽然表明铁氧化物纳米结构空心微球的制备和应用研究有了一定的进展, 但目前对铁氧化物纳米结构空心微球的性能与结构之间的关系研究尚未深入, 相关的应用研究也还停留在探索阶段, 今后需要开展大量的研究工作, 例如:

(1) 对铁氧化物纳米晶自组装空心微球的性能和结构之间的关系作系统和深入的研究;

(2) 对铁氧化物纳米晶自组装形成的空心微球在生物医药、环境、能源、催化等领域的应用作深入的研究, 实现基础研究和应用相结合;

(3) 由于单一功能的材料往往难以满足应用的需要, 因此今后可以考虑开发出多功能的铁氧化物空心微球纳米复合材料, 如磁性-半导体复合光催化剂、磁性-有机分子复合靶向药物载体/造影剂等, 以使其满足特定的需求, 并实现在多领域中的应用.

参考文献:

- [1] Pailhe N, Wattiaux A, Gaudon M, *et al.* Impact of structural features on pigment properties of α -Fe₂O₃ hematite. *J. Solid State Chem.*, 2008, **181(10)**: 2697–2704.
- [2] Frey N A, Peng S, Cheng K, *et al.* Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38(9)**: 2532–2542.
- [3] Mazellier P, Bolte M. Heterogeneous light-induced transformation of 2,6-dimethylphenol in aqueous suspensions containing goethite. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2000, **132(1/2)**: 129–135.
- [4] Bandara J, Tennakone K, Kiwi J. Surface mechanism of molecular recognition between aminophenols and iron oxide surfaces. *Langmuir*, 2001, **17(13)**: 3964–3969.
- [5] Andreatti R, Caprio V, Marotta R. Iron(III) (hydr)oxide-mediated photooxidation of 2-aminophenol in aqueous solution: a kinetic study. *Water Res.*, 2003, **37(15)**: 3682–3688.
- [6] Bandara J, Mielczarski J A, Lopez A, *et al.* Sensitized degradation of chlorophenols on iron oxides induced by visible light-comparison with titanium oxide. *Appl. Catal. B*, 2001, **34(4)**: 321–333.
- [7] Sun Z Y, Du J H, Chen H S, *et al.* FTIR study of nano-iron oxyhydroxides' decoloration on the azo dye. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2006, **26(7)**: 1226–1229.
- [8] Zhu L P, Xiao H M, Liu X M, *et al.* Template-free synthesis and characterization of novel 3D urchin-like α -Fe₂O₃ superstructures. *J. Mater. Chem.*, 2006, **16(19)**: 1794–1797.
- [9] Zhong L S, Hu J S, Liang H P, *et al.* Self-assembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment. *Adv. Mater.*, 2006, **18(18)**: 2426–2431.
- [10] Brähler M, Georgieva R, Buske N, *et al.* Magnetite-loaded carrier erythrocytes as contrast agents for magnetic resonance imaging. *Nano Lett.*, 2006, **6(11)**: 2505–2509.
- [11] Hu F X, Neoh K G, Kang E T. Synthesis and *in vitro* anti-cancer evaluation of tamoxifen-loaded magnetite/PLLA composite nanoparticles. *Biomaterials*, 2006, **27(33)**: 5725–5733.
- [12] Molday R S, Yen S P S, Rembaum A. Application of magnetic microspheres in labeling and separation of cells. *Nature*, 1977, **268(5619)**: 437–438.
- [13] Hu X L, Yu J C, Gong J M, *et al.* α -Fe₂O₃ nanorings prepared by a microwave-assisted hydrothermal process and their sensing properties. *Adv. Mater.*, 2007, **19(17)**: 2324–2329.
- [14] 牛新书, 徐 荭, 徐甲强. 溶胶-凝胶法纳米 α -Fe₂O₃ 材料的合成、结构及气敏性能. *功能材料*, 2001, **32(6)**: 349–351.
- [15] Han J S, Bredow T, Davey D E, *et al.* The effect of Al addition on the gas sensing properties of Fe₂O₃-based sensors. *Sens. Actuators B*, 2001, **75(1/2)**: 18–23.
- [16] Caruso F, Caruso R A, Mohwald H. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating. *Science*, 1998, **282(5391)**: 1111–1114.
- [17] Breen M L, Dinsmore A D, Pink R H, *et al.* Sonochemically produced ZnS-coated polystyrene core-shell particles for use in photonic crystals. *Langmuir*, 2001, **17(3)**: 903–907.
- [18] Dai Z F, Dahne L, Mohwald H, *et al.* Novel capsules with high stability and controlled permeability by hierarchic templating. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41(21)**: 4019–4022.
- [19] Huang H Y, Remsen E E, Kowalewski T, *et al.* Nanocages derived from shell cross-linked micelle templates. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121(15)**: 3805–3806.
- [20] Makarova O V, Ostafin A E, Miyoshi H, *et al.* Adsorption and encapsulation of fluorescent probes in nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103(43)**: 9080–9084.
- [21] Ostafin A E, Siegel M, Wang Q, *et al.* Fluorescence of cascade blue (TM) inside nano-sized porous shells of silicate. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, **57(1)**: 47–55.
- [22] Cao S W, Zhu Y J, Ma M Y, *et al.* Hierarchically nanostructured magnetic hollow spheres of Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃: preparation and potential application in drug delivery. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112(6)**: 1851–1856.
- [23] Cao S W, Zhu Y J. Hierarchically nanostructured α -Fe₂O₃ hollow spheres: preparation, growth mechanism, photocatalytic property, and application in water treatment. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112(16)**: 6253–6257.
- [24] Cao S W, Zhu Y J. Surfactant-free preparation and drug release property of magnetic hollow core/shell hierarchical nanostructures.

- J. Phys. Chem. C*, 2008, **112(32)**: 12149–12156.
- [25] Cao S W, Zhu Y J, Cheng G F, *et al.* Preparation and photocatalytic property of α -Fe₂O₃ hollow core/shell hierarchical nanostructures. *J. Phys. Chem. Solids*, 2010, **71(12)**: 1680–1683.
- [26] Cao S W, Zhu Y J. Iron oxide hollow spheres: microwave-hydrothermal ionic liquid preparation, formation mechanism, crystal phase and morphology control and properties. *Acta Mater.*, 2009, **57(7)**: 2154–2165.
- [27] Tamaura Y, Buduan P V, Katsura T. Studies on the oxidation of iron(II) ion during the formation of Fe₃O₄ and alpha-FeOOH by air oxidation of Fe(OH)₂ suspensions. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1981(9): 1807–1811.
- [28] Domingo C, Rodríguez-Clemente R, Blesa M A. Nature and reactivity of intermediates in the autoxidation of iron(II) in aqueous acid-media. *Solid State Ionics*, 1993, **59(3/4)**: 187–195.
- [29] Refait P, Génin J M R. The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride beta-Fe₂OH₃Cl in aqueous solution: the formation of akaganeite vs goethite. *Corros. Sci.*, 1997, **39(3)**: 539–553.
- [30] Santos F J, Varanda L C, Ferracin L C, *et al.* Synthesis and electrochemical behavior of single-crystal magnetite nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112(14)**: 5301–5306.
- [31] Titirici M M, Antonietti M, Thomas A. A generalized synthesis of metal oxide hollow spheres using a hydrothermal approach. *Chem. Mater.*, 2006, **18(16)**: 3808–3812.
- [32] Li L L, Chu Y, Liu Y, *et al.* Template-free synthesis and photocatalytic properties of novel Fe₂O₃ hollow spheres. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111(5)**: 2123–2127.
- [33] Wu Z C, Yu K, Zhang S D, *et al.* Hematite hollow spheres with a mesoporous shell: controlled synthesis and applications in gas sensor and lithium ion batteries. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112(30)**: 11307–11313.
- [34] Du D J, Cao M H. Ligand-assisted hydrothermal synthesis of hollow Fe₂O₃ urchin-like microstructures and their magnetic properties. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112(29)**: 10754–10758.
- [35] Liu S H, Xing R M, Lu F, *et al.* One-pot template-free fabrication of hollow magnetite nanospheres and their application as potential drug carriers. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113(50)**: 21042–21047.
- [36] Luo B, Xu S, Ma W F, *et al.* Fabrication of magnetite hollow porous nanocrystal shells as a drug carrier for paclitaxel. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20(34)**: 7107–7113.
- [37] Lian S Y, Wang E B, Gao L, *et al.* Surfactant-assisted solvothermal preparation of submicrometersized hollow hematite particles and their photocatalytic activity. *Mater. Res. Bull.*, 2006, **41(6)**: 1192–1198.
- [38] Mao B D, Kang Z H, Wang E B, *et al.* Template free fabrication of hollow hematite spheres via a one-pot polyoxometalate-assisted hydrolysis process. *J. Solid State Chem.*, 2007, **180(2)**: 489–495.
- [39] Cheng W, Tang K B, Qi Y X, *et al.* One-step synthesis of superparamagnetic monodisperse porous Fe₃O₄ hollow and core-shell spheres. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20(9)**: 1799–1805.
- [40] Dong Q, Kumada N, Yonesaki Y, *et al.* Template-free hydrothermal synthesis of hollow hematite microspheres. *J. Mater. Sci.*, 2010, **45(20)**: 5685–5691.
- [41] Qian H S, Lin G F, Zhang Y X, *et al.* A new approach to synthesize uniform metal oxide hollow nanospheres via controlled precipitation. *Nanotechnology*, 2007, **18(35)**: 355602–1–6.
- [42] Bang J H, Suslick K S. Sonochemical synthesis of nanosized hollow hematite. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129(8)**: 2242–2243.
- [43] Jagadeesan D, Mansoori U, Mandal P, *et al.* Hollow spheres to nanocups: tuning the morphology and magnetic properties of single-crystalline α -Fe₂O₃ nanostructures. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47(40)**: 7685–7688.
- [44] Cheng K, Peng S, Xu C J, *et al.* Porous hollow Fe₃O₄ nanoparticles for targeted delivery and controlled release of cisplatin. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131(30)**: 10637–10644.