

超顺磁单分散性 Fe_3O_4 磁纳米粒的制备及性能表征

江雯, 温贤涛, 王伟, 吴尧, 顾忠伟

(四川大学 国家生物医学材料工程技术研究中心, 成都 610064)

摘要: 具有超顺磁单分散性的 Fe_3O_4 磁纳米粒在生物医学材料领域有着广泛的用途. 本研究在水、乙醇和甲苯混合体系 74°C 回流的条件下制备了具有超顺磁性的表面含油酸的 Fe_3O_4 磁纳米粒, 研究了制备过程中 OH^- 浓度的变化对磁纳米粒的表面性能、粒径、分散性及磁性能的影响, 并对其机理进行了初步探讨. 采用 XRD、FTIR、DLS、TEM 和 VSM 等手段对制备的磁纳米粒进行表征. 结果表明, 当 $\text{NaOH}/\text{Fe}(\text{II})$ 摩尔比 < 8 时, Fe_3O_4 磁纳米粒表面含油酸可良好地分散于非极性溶剂中, NaOH 的加入对磁纳米粒的粒径和饱和磁化强度等性能无明显影响; 而当 $\text{NaOH}/\text{Fe}(\text{II})$ 摩尔比 ≥ 8 时, Fe_3O_4 磁纳米粒仅能分散于水等极性溶剂中, 饱和磁化强度虽可增至 $40\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, 但为多分散且易团聚.

关键词: Fe_3O_4 磁纳米粒; 超顺磁性; 单分散

中图分类号: R318; TM271

文献标识码: A

Study on the Synthesis and Properties of Superparamagnetic Monodisperse Fe_3O_4 Nanoparticles

JIANG Wen, WEN Xian-Tao, WANG Wei, WU Yao, GU Zhong-Wei

(National Engineering Research Center for Biomaterials, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: There are extensive applications for superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles in the field of biomaterials. Superparamagnetic magnetite nanoparticles coated with oleic acid were prepared in the refluxing mixed system of water, ethanol alcohol and toluene at 74°C . The effect of the OH^- concentration on the surface properties, size, dispersion and magnetic properties of magnetite nanoparticles was studied systematically. The properties of magnetite nanoparticles were tested by X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared (FTIR), dynamic light scattering (DLS), transmission electron microscopy (TEM) and vibrating sample magnetometer (VSM). The results show that when the molar ratio of NaOH to $\text{Fe}(\text{II})$ is less than 8, magnetite nanoparticles coated with oleic acid can be dispersed easily in nonpolar solvents. The addition of NaOH has no obvious influence on the size and the saturation magnetization of magnetite nanoparticles. While the molar ratio of NaOH to $\text{Fe}(\text{II})$ is more than 8, magnetite nanoparticles can only be dispersed in polar solvents, such as water. Although the saturation magnetization increases to $40\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, magnetite nanoparticles are polydisperse and easy to agglomerate in water.

Key words: magnetite nanoparticles; superparamagnetic; monodisperse

近年来, 纳米技术在生物医学工程中的应用已引起人们的广泛关注. 粒径小于 20nm 的磁纳米粒因兼具纳米特性和超顺磁性, 在细胞标记^[1]、蛋白分离^[2]、药物控释^[3]、核磁共振成像造影剂^[4]和肿瘤磁热疗^[5]等领域有着广阔的应用前景. 其中, 具有良好

生物相容性的四氧化三铁 (Fe_3O_4) 与三氧化二铁 (Fe_2O_3) 已成为当今生物医学领域应用最为广泛的磁性材料之一.

常用的制备氧化铁磁纳米粒的方法主要有水相化学共沉淀法^[6]、高温分解法^[7]、微乳化法^[8]等. 水

相化学共沉淀法是通过向含有 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 溶液中加入碱性物质(如 NaOH 溶液或氨水等)作为沉淀剂来制备 Fe_3O_4 磁纳米粒,即 Massart 水解法^[9],或将碱性溶液滴入铁盐溶液中,即滴定水解法^[10],其实质是 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 离子在碱性条件下水解沉淀制得 Fe_3O_4 磁纳米粒. 该法虽然操作简单且耗费低廉,但制备出的磁纳米粒形状不规则,粒径分布较宽、易于团聚且难以形成单分散的粒子. 高温分解法通常选用 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ^[7]、 FeCO_3 ^[11] 或 FeCup_3 ^[12] 等有机铁为原料,以沸点为 250 ~ 320℃ 的有机物(如苯醚、苄醚、辛醚等)为溶剂,油酸为表面活性剂,经高温回流得到表面含油酸的氧化铁磁纳米粒,粒子为单分散且粒径可控,但该方法因对设备要求较高,反应温度不易控制,原料有机铁和反应溶剂生物毒性较高,且耗材昂贵、产量较低等缺点大大限制了在生物医学工程领域中的应用.

结合水相共沉淀法与有机高温分解法的优点,本课题组初步研发出低温双相回流法制备超顺磁性 Fe_3O_4 磁纳米粒^[13]. 该方法以 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na}$ 和 NaOH 为原料,在水、乙醇和甲苯的混合溶剂中,74℃ 下低温回流 4h 后可制得超顺磁单分散性 Fe_3O_4 磁纳米粒,具有产量大、反应温度低且易于控制等优点. 此方法与水相共沉淀法相同,采用 NaOH 作为沉淀剂,通过控制其用量来影响反应体系的 pH 值,从而达到控制 Fe_3O_4 晶体生成、粒径变化和饱和磁化强度等性能的目的^[6]. 本研究的目的是系统考察作为沉淀剂的 NaOH 的加入量对所制备的 Fe_3O_4 磁纳米粒的表面结构、粒径及粒径分布、分散性和磁性能的影响,从而揭示 Fe_3O_4 磁纳米粒形成的微观机理,并在此基础上开发出一种更简便易行和环保价廉的制备磁纳米粒的新方法.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

油酸钠 ($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na}$, 国药集团化学试剂有限公司,化学纯);六水合三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 纯度 99%);四水合二氯化亚铁 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 纯度 99%);氢氧化钠 (NaOH , 成都市科龙化工试剂厂,纯度 $\geq 96\%$);甲苯、无水乙醇和正己烷等原料均为分析纯;实验用水为 Milli-Q 高纯水.

1.2 Fe_3O_4 磁纳米粒的制备

参照文献[13]采用低温双相回流法制备 Fe_3O_4 磁纳米粒. 在氩气保护下,将 16mmol $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na}$ 、4mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2 mmol $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和一定量

的 NaOH 依次投入由水、乙醇和甲苯组成的混合溶液中,于 74℃ 回流 4 h,冷却至室温. 混合溶液经乙醇沉淀、磁分离后,倾去上层清液. 再将粒子分散于少量正己烷溶剂中,高速离心 10min,弃去底部未分散物质. 将上层正己烷溶液再次用乙醇沉淀、磁分离,所得 Fe_3O_4 磁纳米粒用正己烷分散保存. 制备体系中 NaOH 的用量如表 1 所示.

1.3 仪器及表征

Fe_3O_4 磁纳米粒的化学成份及其表面性质分别由 X 射线衍射仪(Philips X'Pert Pro MDP, Netherlands)和傅立叶反射红外光谱仪 (FTIR) 进行表征 (PE-1600, 美国 Perkin Elmer 公司);粒径分布采用动态光散射分析仪 (DLS) (MS2000, 英国 Malvern 仪器有限公司, $\lambda = 632.8\text{nm}$, $T = 25^\circ\text{C}$) 进行考察,样品分散于正己烷或 Milli-Q 高纯水中;磁性能采用振动样品磁强计 (VSM) (BHV-525, 日本理研电子公司) 进行检测;颗粒形貌、粒径大小及分散性结合透射电子显微镜 TEM (JEM-2010, 日本电子) 进行观察.

2 结果和讨论

2.1 Fe_3O_4 磁纳米粒的化学组成及表面性质

图 1 为不同 NaOH 加入量所制备的磁纳米粒的 X 射线衍射图谱,各谱线均在 (220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 处出现衍射峰,结果与 Fe_3O_4 标准图谱相一致 (JCPDS No. 85-1436),显示为反尖晶石结构特征峰^[12,14],说明不同 NaOH 加入量所制备的磁纳米粒均为 Fe_3O_4 晶体. 但各组 Fe_3O_4 磁纳米粒的衍射峰强度都较弱且有明显的宽化现象,这是由于磁纳米粒的小尺寸效应^[15] 和结晶不完全导致晶体出现较多晶格缺陷的结果.

图 2 为红外光谱分析测试结果,其中 a 为油酸钠的红外图谱;b 为未加 NaOH 的低温双相回流法制备的 Fe_3O_4 磁纳米粒的红外图谱,605 cm^{-1} 处为 $\text{Fe}-\text{O}$ 键的特征振动吸收峰,2923 和 2852 cm^{-1} 处是油酸长烷烃链中 $-\text{CH}_2-$ 的吸收峰,与 a 中油酸钠 2922 和 2853 cm^{-1} 处 $-\text{CH}_2-$ 的强振动吸收峰一致. 1623 cm^{-1} 处为油酸中 $\text{C}=\text{C}$ 键的振动吸收峰,1525 和

表 1 NaOH 的加入量及对应样品编号
Table 1 The amount of NaOH and the corresponding samples

Sample No.	S0	S3	S6	S7	S8	S9
Molar ratio of $\text{NaOH}/\text{Fe}(\text{II})$	0:1	3:1	6:1	7:1	8:1	9:1
The amount of NaOH/mmol	0	6	12	14	16	18

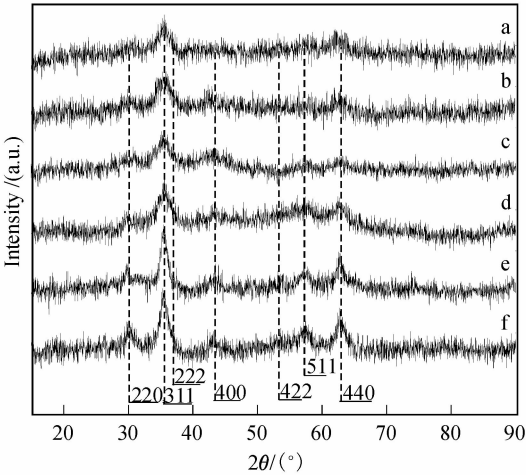


图 1 低温双相回流法制备 Fe₃O₄ 磁纳米粒的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of magnetite nanoparticles prepared by low temperature two phases method
(a) S0; (b) S3; (c) S6; (d) S7; (e) S8; (f) S9

1430cm⁻¹处为油酸中 COO⁻ 的反对称和对称伸缩振动吸收峰^[13], 表明未加入 NaOH 所制备的 Fe₃O₄ 磁纳米粒表面含有油酸.

图 2c ~ e 分别为 NaOH/Fe(II) 摩尔比 3、6 和 7 时得到的磁纳米粒的红外图谱, 各谱线均有油酸的特征吸收峰. 说明当 NaOH/Fe(II) 摩尔比 < 8 时, 生成的磁纳米粒表面也都含油酸.

图 2f 和 g 分别为加入 NaOH/Fe(II) 摩尔比 8 和 9 时, 制备的 Fe₃O₄ 磁纳米粒的红外图谱. 在这两条谱线中都不具有油酸的特征吸收峰, 但在 3401 和 1615cm⁻¹处出现 O—H 的伸缩振动与弯曲振动峰^[16], 这与图 2h 共沉淀法制备的磁纳米粒的特征峰相一

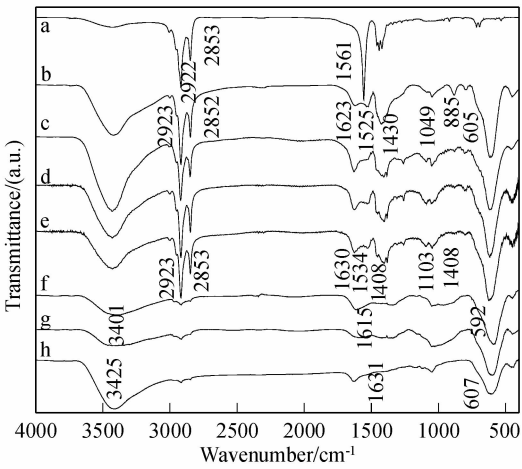


图 2 低温双相回流法制备 Fe₃O₄ 磁纳米粒的红外图谱
Fig. 2 FTIR spectra of the Fe₃O₄ magnetic nanoparticles prepared by low temperature two phases method
(a) Sodium oleate; (b) S0; (c) S3; (d) S6; (e) S7; (f) S8; (g) S9; (h) Fe₃O₄ magnetic nanoparticles prepared by chemical coprecipitation

致, 表明当 NaOH/Fe(II) 摩尔比 ≥ 8 时, Fe₃O₄ 磁纳米粒的表面不再被油酸包覆, 而是带有羟基.

2.2 磁纳米粒的分散性及粒径分布

不同 NaOH 加入量下制备的磁纳米粒粒径分布如图 3 所示, 其中 (a) ~ (d) 显示 NaOH/Fe(II) 摩尔比 < 8 时, 各组样品的粒径都在 7nm 左右, 且分布较窄, 能均匀分散于正己烷中 (图 4a), 说明 NaOH 的加入量对粒径的大小及分布影响不明显; 而图 3 (e) 和 (f) 中, 当 NaOH/Fe(II) 摩尔比 ≥ 8 时, 通过超声分散后, 样品 S8 和 S9 的水动力直径均大于 40nm, 粒径分布较宽, 且磁纳米粒不能分散于正己烷中, 其

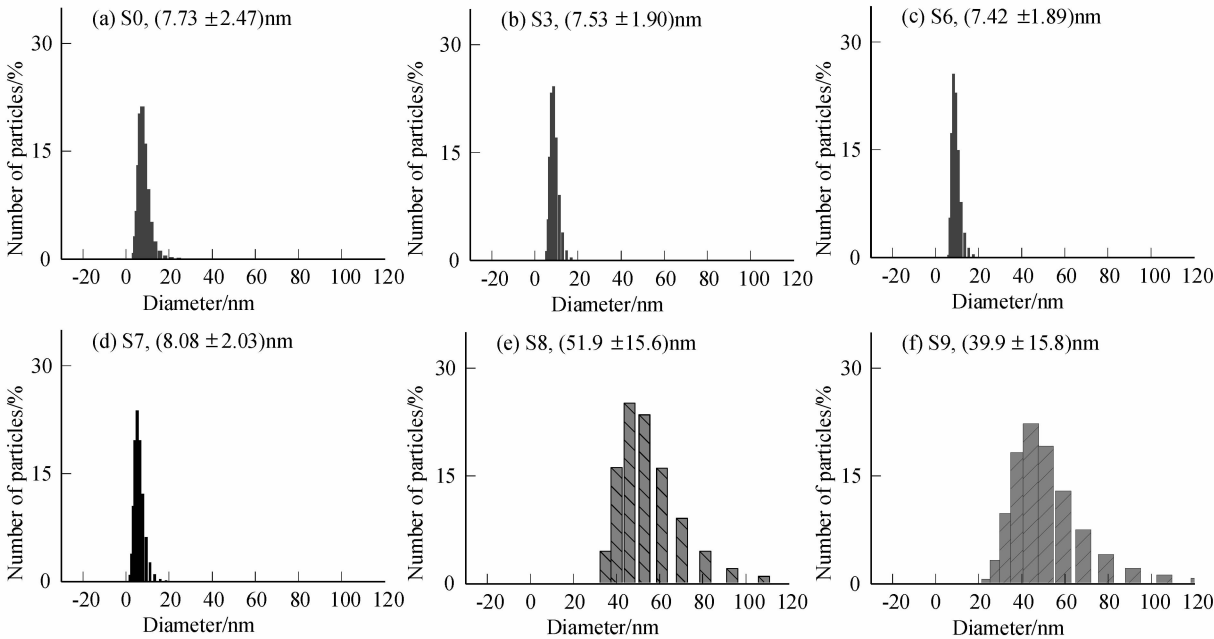


图 3 不同 NaOH 加入量下磁纳米粒的粒径分布图
Fig. 3 Size distribution of magnetic nanoparticles adding with different concentration of NaOH

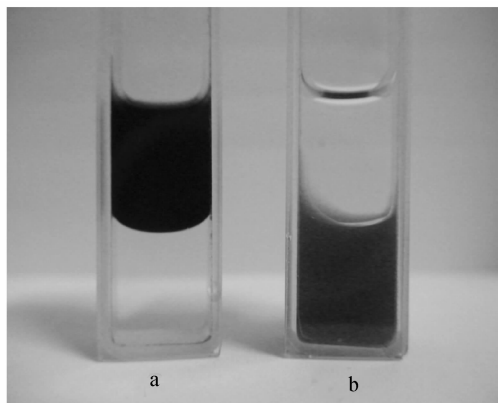


图4 (a)分散于上层正己烷中的样品 S0(2mg/mL), 下层为水; (b)分散于水中的样品 S9(1mg/mL), 上层为正己烷
Fig. 4 (a) Sample S0 dispersed in hexane(2mg/mL), the lower layer is water; (b) Sample S9 dispersed in water (1mg/mL), the upper layer is hexane

分散剂由非极性溶剂变为极性溶剂(如水)(图4b). 粒径显著增大的原因是由于磁纳米粒表面含羟基, 没有油酸包覆(图2f和g), 强的亲水性和大的比表面积^[17]使粒子在水中以团聚状态存在.

图5为不加入NaOH时, 用低温双相回流法制备的磁纳米粒的透射电镜图片. 由图可以看出, 磁纳米粒多为球形且单分散性良好. 经过与图中标尺对应计算粒径为5.5nm左右, 而用DLS测得的粒径为 (7.73 ± 2.47) nm(图3(a)). 两者之间的差别是由于DLS测的是磁纳米粒的水动力直径, 该直径包含其外围的油酸包覆层, 而从TEM图中得到的是磁纳米粒的真实粒径, 不包含其表面的油酸层. 因而DLS测得的粒径比TEM的测量值要大一些.

2.3 磁纳米粒的磁性能

图6是温度为298K下测得的样品S0、S3、S6、S7、S8和S9的磁滞回线. 由图可见, 各组样品的磁

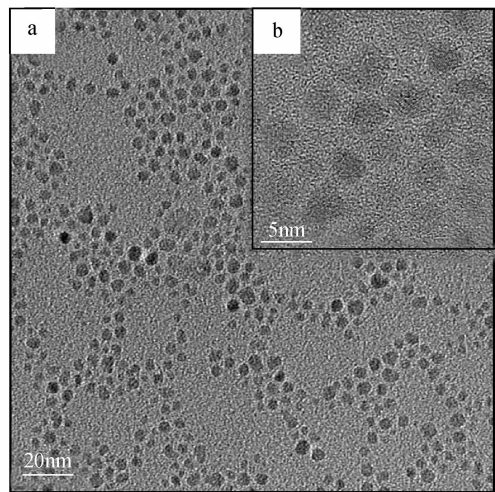


图5 样品S0的TEM照片

Fig.5 TEM micrograph for sample S0

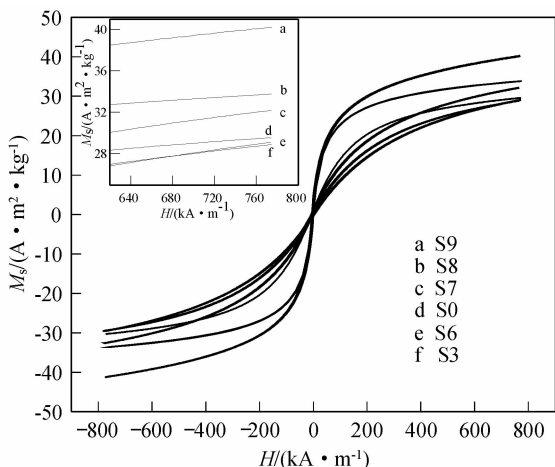


图6 Fe_3O_4 磁纳米粒的磁滞回线(VSM): (a) S9; (b) S8; (c) S7; (d) S0; (e) S6; (f) S3

Fig. 6 Magnetization curves for Fe_3O_4 magnetic nanoparticles (VSM), sample (a) S9; (b) S8; (c) S7; (d) S0; (e) S6; (f) S3

化曲线过零点, 矫顽力 H_c 为零, 剩余磁化强度 $M_r=0$, 说明所有样品在室温下均有超顺磁性^[18], 且该性质不受NaOH加入量的影响.

在NaOH/Fe(II)摩尔比 <8 时, 不同NaOH加入量所制备的磁纳米粒的饱和磁化强度相近, 都为 $30\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 左右(图6c~f). 由于DLS测试结果已表明不同NaOH加入量对磁纳米粒的粒径无明显影响, 而粒径与饱和磁化强度有直接关系, 粒径越大, 饱和磁化强度越高^[19-20], 因此不同NaOH加入量对饱和磁化强度的影响也不明显.

当NaOH/Fe(II)摩尔比 $=8$ 时, 饱和磁化强度增大为 $35\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ (图6b); NaOH/Fe(II)摩尔比 >8 时, 饱和磁化强度可达到 $40\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ (图6a), 其原因是由于 Fe_3O_4 晶体表面不再有油酸包裹(图2f和g), 而带有大量羟基, 在水相中会发生不同程度的团聚, 单位质量的磁粒子含量增大, 因此饱和磁化强度都有所升高.

2.4 机理分析和讨论

低温双相回流法的反应溶剂由水、乙醇和甲苯组成, 投料顺序依次为 $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和一定量的NaOH. 体系中一旦加入 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 后立即有黄色沉淀生成, 再加入 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和NaOH后溶液颜色逐渐加深, 最后变为黑色.

从以上的实验现象和测试结果可以看出, 当NaOH/Fe(II)摩尔比 <8 时, 作为沉淀剂的NaOH的加入量对所制备的 Fe_3O_4 磁纳米粒的性能无明显影响. 图2a~e已表明制备的 Fe_3O_4 磁纳米粒表面均含有油酸, 可很好地分散于正己烷中, 且粒径分布较窄. 这是由于油酸钠为强碱弱酸盐, 在水中可发生水解生

成油酸和 NaOH. 而体系中油酸钠/ Fe(III) / Fe(II) 的摩尔比达 8:2:1, 油酸钠处于过量状态, 因此即使不加入 NaOH, 也可通过其水解为反应体系提供足够的 OH^- , 使 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 先变为 Fe(OH)_3 和 Fe(OH)_2 , 然后两者发生水解生成 Fe_3O_4 晶核. 同时, 由于油酸钠水解是吸热反应, 随着反应温度由室温上升至 74°C 回流温度, 有利于油酸钠不断水解提供 OH^- . 而油酸存在亲疏水端, 亲水端的羧基可通过化学吸附连接到 Fe_3O_4 晶核表面^[21], 疏水的长链烷烃则伸展到 Fe_3O_4 晶核的外部, 使 Fe_3O_4 晶核可均匀分散于非极性溶剂甲苯中. 随着反应温度的升高和回流时间的延长, Fe_3O_4 晶核生长, 结晶不断趋于完善, 从而形成被油酸均匀包覆的单分散性的 Fe_3O_4 磁纳米粒, 其饱和磁化强度为 $30\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 左右(图 6), 可满足生物医学领域如核磁共振造影剂和生物分离等对磁纳米粒饱和磁化强度的要求^[1,20].

而当 $\text{NaOH}/\text{Fe(II)}$ 摩尔比 ≥ 8 时, NaOH 处于过量状态, 瞬间就可以提供足够的 OH^- 满足 Fe_3O_4 晶体生成的需要, 此时低温双相回流法已过渡为传统的水相共沉淀法. 当过量的 NaOH 快速加入时, 造成溶液中的 OH^- 局部过饱和, 使 Fe_3O_4 磁纳米粒在水相中快速大量生成, 由于其亲水性和大的比表面能而团聚. 而油酸存在于甲苯中, 磁纳米粒的团聚使其在水相中快速沉降, 油酸对粒子表面的吸附作用不能克服粒子因团聚而增大的重力, 导致其无法包裹于 Fe_3O_4 磁纳米粒表面. 图 2 的红外光谱分析已经证实此时得到的磁纳米粒表面仅含羟基, 即使能在水相中通过超声再次分散, 但由于比表面能过大也无法以单分散态存在, 水动力直径增大为 40nm 以上, 如图 3(e) 和 (f) 所示.

3 结论

1) 低温双相回流法制备 Fe_3O_4 磁纳米粒, 不同 NaOH 加入量对磁纳米粒的性能无明显影响. 因此反应体系中可不加入 NaOH 作为沉淀剂, 从而大大简化了制备工艺, 有利于节约成本和工业化生产.

2) 当 $\text{NaOH}/\text{Fe(II)}$ 摩尔比 < 8 时, 可制备出水动力直径约为 7nm , 饱和磁化强度在 $30\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 左右, 表面含有油酸的超顺磁单分散性 Fe_3O_4 磁纳米粒.

3) 当 $\text{NaOH}/\text{Fe(II)}$ 摩尔比 ≥ 8 时, 所制备的磁纳米粒表面不再有油酸包覆层, 不能分散于非极性溶剂

中而是转移到水相中分散, 并因团聚而使粒径增大至 40nm 以上, 饱和磁化强度增至 $40\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$.

致谢:本研究得到四川大学分析测试中心张帆老师、陈世途老师和文季秋老师的大力支持, 在此表示衷心感谢!

参考文献:

- [1] Laurent Sophie, Forge Delphine, Port Marc, *et al. Chem. Rev.*, 2008, **108**(6): 2064-2110.
- [2] Bao Jie, Chen Wei, Liu Taotao, *et al. ACS Nano.*, 2007, **1**(4): 293-298.
- [3] Liong Monty, Lu Jie, Kovochich Michael, *et al. ACS Nano.*, 2008, **2**(5): 889-896.
- [4] Sahoo Sanjeeb K., Labhasetwar Vinod. *Drug Discovery Today*, 2003, **8**(24): 1112-1120.
- [5] Jordan Andreas, Scholz Regina, Wust Peter, *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, **201**(1/2/3): 413-419.
- [6] Kim D K, Zhang Y, Voit W, *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, **225**(1/2): 30-36.
- [7] Sun Shouheng, Zeng Hao, Robinson David B, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**(1): 273-279.
- [8] Vidal-Vidal J, Rivas b J, Lopez-Quintela M A. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2006, **288**(1/2/3): 44-51.
- [9] Massart R. *IEEE Trans. Magn.*, 1981, **MAG-17**(2): 1247-1248.
- [10] Shen L, Laibinis P E, Hatton T A. *Langmuir*, 1999, **15**(2): 447-453.
- [11] Hyeon Taeghwan, Lee Su Seong, Park Jongnam. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**(51): 12798-12801.
- [12] Rockenberger Jorg, Scher Erik C, Alivisatos A Paul. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**(49): 11595-11596.
- [13] Wen Xiantao, Yang Junxiao, He Bin, *et al. Current Applied Physics*, 2008, **8**(5): 535-541.
- [14] Hong R Y, Zhang S Z, Han Y P. *Powder Technology*, 2006, **170**(1): 1-11.
- [15] López-Quintela M Arturo, Rivas José. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1993, **158**(2): 446-451.
- [16] 刘冰, 王德平, 黄文岳, (LIU Bing, *et al*) 等. 无机材料学报 (Journals of Inorganic Materials), 2008, **23**(1): 33-38.
- [17] Liu Xianqiao, Kaminski Michael D, Guanc Yueping. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, **306**(2): 248-253.
- [18] 倪星元, 沈军, 张志华. 纳米材料的理化特性与应用. 北京: 化学工业出版社, 2006: 53-55.
- [19] Tao Ke, Dou Hongjing, Sun Kang. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2006, **290**(1/2/3): 70-76.
- [20] Jun Young-Wook, Seo Jung-Wook, Cheon Jinwoo. *Accounts of Chemical Research*, 2008, **41**(2): 179-189.
- [21] Zhang Ling, He Rong, Gu Hong-Chen. *Applied Surface Science*, 2006, **253**(5): 2611-2617.