

文章编号:1672-6987(2012)03-0225-04

## 二氧化硅包覆磁性纳米粒子的制备与表征

骆华锋

(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266042)

**摘要:** 由多元醇法制得四氧化三铁纳米粒子, 利用 Stöber 水解法在其表面生成了一层无定型二氧化硅包覆层。由于四氧化三铁纳米粒子的特殊表面结构, 使其在醇水体系中能够保持良好的胶体稳定性, 并与硅酸酯有亲和作用, 所得  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  复合纳米粒子包覆均匀, 尺寸可控。

**关键词:** 二氧化硅; 四氧化三铁; 纳米粒子; 核-壳结构; Stöber 法

**中图分类号:** TM 227; TB 34      **文献标志码:** A

### Preparation and Characterization of Silica-coated Magnetic Nanoparticles

LUO Hua-feng

(College of Electromechanical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

**Abstract:** This paper describes an improved approach of coating superparamagnetic magnetite nanoparticles with amorphous silica shells. Magnetite nanoparticles were prepared by polyol process. The silica coating was deposited on magnetite nanoparticles by the Stöber method. As-prepared magnetite nanoparticles can be stable in ethanol-water solution and have a strong affinity to silicate due to their unique surface chemical structures. The core-shell nanoparticles prepared by this method have a uniform shape and controlled size of the shells.

**Key words:** silica; magnetite; nanoparticles; core-shell structured; Stöber method

四氧化三铁纳米粒子具有优异的磁性能和良好的生物相容性, 在细胞分离、靶向给药、癌症热疗、磁共振成像等领域有广阔的应用前景, 是当今纳米生物学领域的研究热点之一<sup>[1-2]</sup>。生物学应用对四氧化三铁纳米粒子的表面性质有很高的要求。未经表面修饰的四氧化三铁纳米粒子亲水性差, 易团聚, 表面缺少活性基团, 不能满足生物学应用的要求。二氧化硅无毒无害、亲水性好、具有良好的生物相容性, 易于实现表面功能化, 做为四氧化三铁纳米粒子的表面修饰材料受到广泛关注<sup>[3-4]</sup>。目前, 制备  $\text{SiO}_2$  包覆  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的方法主要有两种: 一种是微乳液法, 反应在

由水相、油相和表面活性剂组成的尺寸均匀的微乳液滴中进行, 得到的纳米粒子形态规则、粒径分布较窄, 但是操作复杂、大量表面活性剂难以分离<sup>[5]</sup>; 另一种方法是 Stöber 水解法<sup>[6]</sup>, 即将磁性纳米粒子加入到硅酸酯的醇水体系中, 利用碱(氨水或氢氧化钠)加速硅酸酯类的水解与缩合反应, 在纳米粒子表面形成一层  $\text{SiO}_2$  包覆层。这种方法反应条件温和、操作简单, 关键问题是控制被包覆的纳米粒子在醇水中形成稳定的分散体系, 并且与硅酸酯类有良好的亲和性。因此, 通常采用硅烷偶联剂或其它特殊的表面活性剂对纳米粒子进行表面处理, 避免使之在包覆之前发生团

收稿日期: 2011-09-14

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2009FL009); 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室开放课题项目(200909)。

作者简介: 骆华锋(1976—), 女, 讲师。

聚及  $\text{SiO}_2$  单独成核。本研究采用多元醇法制备了表面富含羟基的水溶性单分散四氧化三铁纳米粒子,这种纳米粒子在醇水体系中稳定性好,与正硅酸乙酯亲和作用强,经 Stöber 水解反应后可直接形成形状均匀、包覆厚度可控的  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  核壳复合纳米粒子。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

乙酰丙酮铁、三甘醇、乙醇、正硅酸乙酯。

### 1.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子的制备

采用多元醇法制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子<sup>[7]</sup>。取一定的乙酰丙酮铁和三甘醇加入到回流加热反应装置中,在磁力搅拌和 Ar 气保护的条件下,将装置缓慢加热至沸腾,并保持回流一段时间。冷却后向反应溶液中加入乙酸乙酯使生成的四氧化三铁纳米粒子产生絮凝,磁性分离黑色产物,清洗数次,分散到乙醇中,即得到稳定的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  乙醇胶体溶液。

### 1.3 $\text{SiO}_2$ 包覆 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子的制备

$\text{SiO}_2$  包覆  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子采用 Stöber 水解法制得<sup>[6]</sup>。在室温机械搅拌的条件下,向 150 mL 的锥形瓶中加入一定量的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  胶体、去离子水、无水乙醇和正硅酸乙酯 (TEOS),然后加入氨水 (质量分数 26%) 催化 TEOS 水解、缩合,反应 12 h 后将产物磁性分离,用超纯水洗涤多次彻底除去未反应的原料,即得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  复合纳米粒子。

### 1.4 表征分析

纳米粒子的形貌利用 Philips Tance 20 型透射电子显微镜 (TEM) 和 Hitachi S4700 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 进行观察。产物组成成分分析在 ESCA PHI500 型 X 光电子能谱仪 (XPS) 上进行。采用 Rigaku D/max- $\gamma$ B 粉末 X 射线衍射仪 (XRD) 分析产物的物相结构。磁学性能在 Quantum Design 公司生产的物理性质测量系统 (PPMS) 上测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子的形貌与表面特征

图 1 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子分散在乙醇中滴加在铜网上干燥后的透射电子显微镜 TEM 像。由图 1 可以看出,多元醇法制备的四氧化三铁纳米粒子平均粒径在 8 nm 左右,尺寸均匀,形状规则,

外观呈现球形,分散状态良好,没有任何团聚现象。

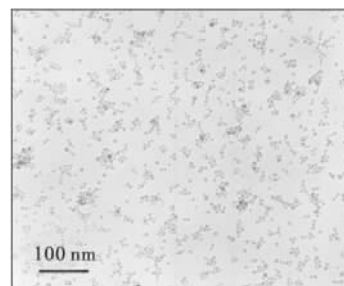


图 1  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的 TEM 照片

Fig. 1 TEM image of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles

图 2 为所得  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的 O 1s 高分辨 X 光电子能谱图 (XPS)。由图 2 可以看出,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子表面的氧元素分别来自 3 种不同的成分。在 530.2 eV 处的拟合峰对应于晶格氧 Fe—O, 在 533.2 eV 处的拟合峰对应于三甘醇 C—O—C 键中的氧元素, 而在 531.6 eV 处的拟合峰则对应于羟基—OH 的氧元素的结合能<sup>[8]</sup>。此结果表明, 在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的表面除吸附了三甘醇分子以外, 还存在大量的表面羟基。相比化学共沉淀法其它制备方法, 多元醇制备的四氧化三铁纳米粒子在醇水溶液中有良好的胶体稳定性, 这是由于表面羟基与三甘醇分子溶剂化及带负电的羟基产生静电斥力共同作用的结果。

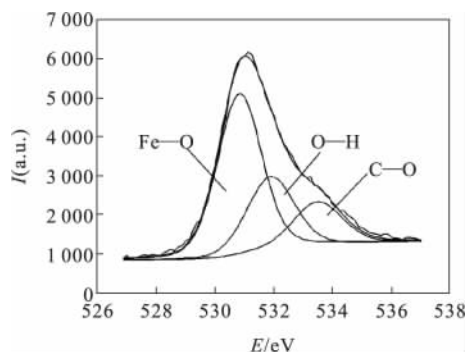


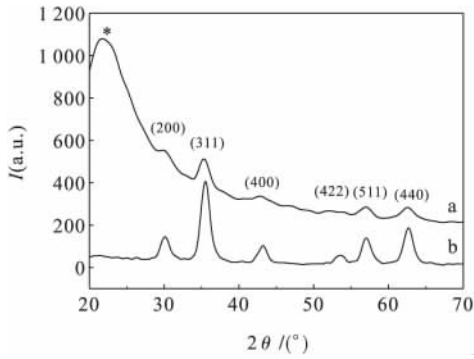
图 2 四氧化三铁纳米粒子的 O1s XPS 高分辨谱图

Fig. 2 XPS spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles

### 2.2 $\text{SiO}_2$ 包覆 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子的结构与形貌

图 3 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子在正硅酸乙酯的醇水溶液中反应后所得产物的 XRD 图谱。从图 3 可以看出, 所得产物与反应之前相比在  $2\theta$  为  $21.64^\circ$  处出现了一个很宽的“馒头型”衍射峰, 这与文献中报导的无定型二氧化硅的衍射峰形一致<sup>[9]</sup>, 而

在  $30.00^\circ$ ,  $35.48^\circ$ ,  $43.14^\circ$ ,  $53.44^\circ$ ,  $57.04^\circ$  和  $62.58^\circ$  处的衍射峰与反应前相比没有发生变化。上述结果表明在四氧化三铁纳米粒子的表面已经形成了  $\text{SiO}_2$  包覆层,而  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的结构没有发生变化。



a.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  纳米粒子, b.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子。

图 3  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  复合纳米粒子的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanoparticles

图 4 为产物的傅立叶变换红外光谱。

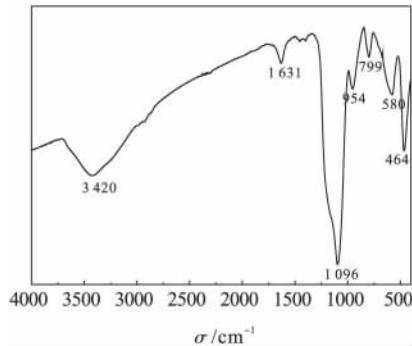


图 4  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  复合纳米粒子的傅立叶变换红外光谱

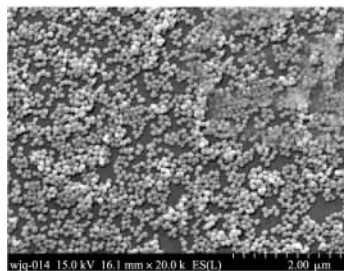
Fig. 4 FT-IR of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanoparticles

与文献[4]对照可知,产物红外光谱上位于

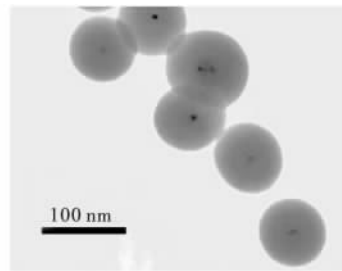
$1196\text{ cm}^{-1}$  和  $1085\text{ cm}^{-1}$  处的强吸收峰是由  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  的不对称伸缩振动引起的,  $954\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰由  $\text{Si}-\text{O}(\text{H})$  伸缩振动引起,  $799\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰由  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  伸缩振动引起,  $464\text{ cm}^{-1}$  处是  $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$  基团的振动峰,而在  $580\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的  $\text{Fe}-\text{O}$  振动吸收峰。此结果进一步证明在反应过程中在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子表面已经生成了  $\text{SiO}_2$ 。

图 5 是  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  复合物的扫描电子显微镜 (SEM) 像和 TEM 像。由图 5(a) 可见, 所得产物外观呈球形, 形状规则, 大小均匀, 粒径约为  $60\text{ nm}$ 。为了进一步确认复合纳米粒子的结构, 对其进行了透射电镜 (TEM) 表征。从图 5(b) 可以看出, 复合纳米粒子为核壳结构, 中心黑色的部分对应电子密度较大的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子, 周围灰色的部分对应电子密度较低的无定形  $\text{SiO}_2$  包覆层, 并且每个复合粒子只有一至两个  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米内核。这说明: 1) TEOS 水解后首先与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子表面羟基发生了脱水缩合反应, 并逐渐沉积生成  $\text{SiO}_2$  壳层, 没有在溶液中单独成核长大; 2)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  内核在包覆之前没有发生团聚现象,  $\text{SiO}_2$  包覆在溶液中离散的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子表面, 逐渐长大, 形成了的核壳结构复合纳米粒子。

图 6 给出了改变 TEOS 加入量得到的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  复合纳米粒子的 SEM 照片。由图 6 可以看出, TEOS 加入的体积分数为  $1.5\%$  和  $3\%$  时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  复合纳米粒子的粒径分别为  $100\text{ nm}$  和  $150\text{ nm}$ 。由此可见, 通过控制反应体系中 TEOS 单体的加入量可以方便地控制二氧化硅包覆层的厚度。



(a) SEM



(b) TEM

图 5  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  复合纳米粒子的 SEM 和 TEM 照片

Fig. 5 SEM and TEM image of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanoparticles

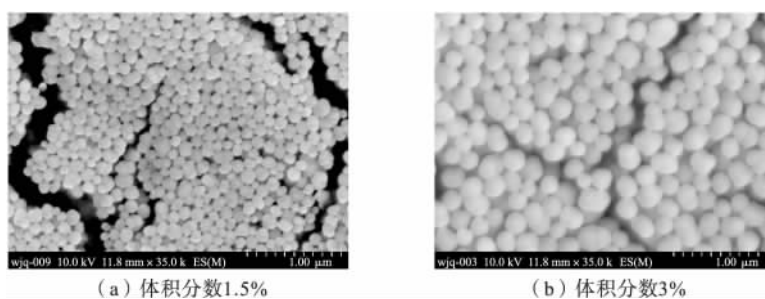


图 6 TEOS 加入量对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  复合纳米粒子尺寸的影响

Fig. 6 Effect of TEOS on the size of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanoparticles

### 2.3 $\text{SiO}_2$ 包覆 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子的磁学性能

图 7 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子及  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  复合纳米粒子的室温磁化曲线。从图 7 可以看出,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的饱和磁化强度为  $63.6 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  复合纳米粒子的饱和磁化强度为  $9.23 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子及  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  复合纳米粒子在室温下均呈现超顺磁特性, 样品磁化强度随着外加磁场强度的增加而迅速增大, 快速达到饱和, 当外场强度减弱时, 样品的磁化强度沿原磁化路径返回, 并通过原点, 呈可逆的“S”型, 没有剩磁和矫顽力, 这一点对于其生物医学应用具有重要意义。

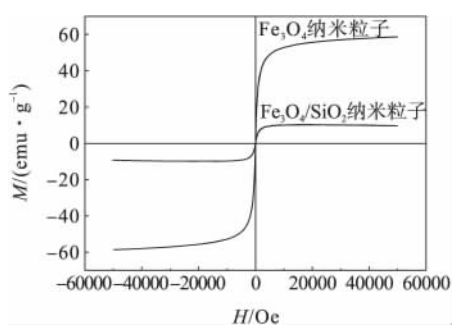


图 7  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  复合纳米粒子的磁化曲线

Fig. 7 Magnetization curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanoparticles

## 3 结 论

利用 Stöber 水解法, 以多元醇法制备的超顺磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子为内核, 利用氨水催化正硅酸乙酯在水醇体系中水解与缩合反应, 制备了核壳结构  $\text{SiO}_2$  包覆  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子。由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的表面具有特殊化学结构, 使其在醇水体系中胶体稳定性良好, 并与硅酸酯有良好的亲和

性, 避免了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  内核团聚和  $\text{SiO}_2$  单独成核现象, 所得  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  复合纳米粒子尺寸均匀, 包覆层厚度可控, 并保持了内核的超顺磁性, 在生物医药、环境治理和工业催化等领域有广阔的应用前景。

## 参 考 文 献

- [1] Berry C C, Curtis A S G. Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine [J]. *J Phys. D: Appl Phys*, 2003, 36: R198-R206.
- [2] Lu A, Salabas E L, Schuth F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application [J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2007, 46: 1222-1244.
- [3] Lu H, Yi G, Zhao S, et al. Synthesis and characterization of multi-functional nanoparticles possessing magnetic, Up-conversion fluorescence and bio-affinity properties [J]. *J Mater Chem*, 2004, 14: 1336-1341.
- [4] Tan W, Wang K, He X, et al. Bionanotechnology based on silica nanoparticles [J]. *Med Res Rev*, 2004, 24(5): 621-638.
- [5] 刘冰, 王德平, 姚爱华, 等. 反相乳液法制备核壳复合纳米粒子 [J]. *硅酸盐学报*, 2008, 36(4): 569-574.
- [6] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range [J]. *J Colloid Interf Sci*, 1968, 26: 62-69.
- [7] Wan J, Cai W, Meng X, et al. Monodisperse water-soluble magnetite nanoparticles prepared by polyol process for high-performance magnetic resonance imaging [J]. *Chem Commun*, 2007: 5004-5006.
- [8] Zhang Y, Zhang J. Surface modification of monodisperse magnetite nanoparticles for improved intracellular uptake to breast cancer cells [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2005, 283: 352-357.
- [9] Lin Y, Wu S, Hung Y, et al. Multifunctional composite nanoparticles: Magnetic, luminescent, and mesoporous [J]. *Chem Mater*, 2006, 18: 5170-5172.

(责任编辑 林 琳)