

The Influence of Iron Salts on the Diameters of Carboxyl-Functionalized Magnetic Nanoparticles

Huili Wang^{1,2}, Jianjun Guo², Gaojie Xu², Jun Wang¹

¹Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo

²Ningbo Institute of Material Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo

Email: wangjun2@nbu.edu.cn, jjguo@nimte.ac.cn

Received: Apr. 1st, 2013; revised: Apr. 10th, 2013; accepted: Apr. 26th, 2013

Copyright © 2013 Huili Wang et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: A solvothermal method is reported to synthesize uniform superparamagnetic carboxyl-functionalized Fe₃O₄ nanoparticles with good dispersity, tunable particle size and high magnetization. The particle size of the carboxyl-functionalized Fe₃O₄ nanoparticles can be tuned from approximately 200 nm to 800 nm by simply changing the concentration of iron in the reaction. The appearance, structure and magnetism of nanoparticles are characterized. The results show that the products are cubic crystal Fe₃O₄ nanosphere and the magnetization curves show no remnant magnetization and coercivity, indicating that both samples are superparamagnetic at room temperature. Moreover, the chemical reagents are non-toxic or low toxicity, which meet biomedical requirement.

Keywords: Solvothermal Method; Carboxyl-Functionalized; Fe₃O₄ Nanoparticles; Magnetization

铁盐量对羧基化磁性纳米颗粒粒径的影响

王惠丽^{1,2}, 郭建军², 许高杰², 王 军¹

¹宁波大学理学院, 宁波

²中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波

Email: wangjun2@nbu.edu.cn, jjguo@nimte.ac.cn

收稿日期: 2013年4月1日; 修回日期: 2013年4月10日; 录用日期: 2013年4月26日

摘 要: 本文采用溶剂热法合成了分散性好、尺寸可调、粒径均匀、饱和磁化强度较高的超顺磁性羧基化 Fe₃O₄ 纳米颗粒。通过改变铁盐量制得了颗粒粒径从 200 nm 到 800 nm 可调的羧基化 Fe₃O₄ 纳米颗粒, 并对其形貌、结构及磁性能进行了表征。结果表明: 产物为立方晶系的 Fe₃O₄ 纳米球, 其矫顽力及剩余磁化强度均为零, 这表明样品在室温下是超顺磁性的。实验中的药品均为无毒或低毒性的, 这些均满足了生物医学方面的要求。

关键词: 溶剂热; 羧基化; Fe₃O₄ 纳米颗粒; 磁化强度

1. 引言

磁性纳米颗粒因其独特的物理特性而应用于很多领域, 尤其是生物医学方面的应用。通过包裹不同的有机官能团, 这些磁性颗粒可以运用在生物分离^[1]、药物输送^[2]、癌症的检测^[3]、磁共振成像^[4]、催化剂^[5]等领域。关于 Fe₃O₄ 纳米颗粒的制备及其应用非常受到重视, 通过控制适当的反应条件, 可以制备出一些不同尺寸的 Fe₃O₄ 磁性米颗粒。研究表明, 磁性纳米

颗粒与块体磁性材料不同, 由于纳米粒子的尺寸效应, 常常表现出不同的磁特性。然而, 不同粒径的 Fe₃O₄ 纳米颗粒的磁性的不同会进一步导致不同粒径的 Fe₃O₄ 纳米颗粒的用途也不一样^[6]。因此, 制备不同尺寸的 Fe₃O₄ 纳米颗粒并对其特性进行研究成为令人关注的焦点。

磁性纳米颗粒的合成方法很多, 主要有: 微乳液法^[7], 共沉淀法^[8], 溶剂热法^[9], 溶胶凝胶法^[10]及高温

热分解法^[11]等,各种方法各有优缺点。相对而言,水热法和溶剂热法具有操作简单、设备便宜、可批量生产、制得的粒子分散性好、粒径均匀、形貌一致等优点而被广泛采用。反应物浓度及组成、溶剂种类、反应时间、温度、表面活性剂等都会影响合成磁性纳米颗粒的粒径及形貌。如 Li^[9]课题组在 200℃ 条件下通过改变反应时间(8~72 h)制得粒径为 200 nm~800 nm 的单分散 Fe₃O₄ 单晶纳米球; Gu^[12]课题组通过改变表面活性剂柠檬酸钠的量制得了粒径为 40 nm~300 nm 的单分散羧基功能化 Fe₃O₄ 纳米晶体簇; Tang^[13]等人以水为溶剂在 200℃ 条件下反应 12 h 合成了单分散的 Fe₃O₄ 空心球; Zhao^[14]课题组以乙二醇为溶剂在 200℃ 条件下通过改变 FeCl₃ 浓度和表面活性剂的量制备了粒径从 80 nm 到 410 nm 的磁性粒子; Chu^[15]等以尿素为碱源在 200℃ 条件下反应 12 h 合成平均粒径为 50 nm~360 nm 的 Fe₃O₄@C 纳米颗粒和 Chen^[16]等人以二茂铁为铁源,通过改变双氧水的体积在 210℃ 条件下反应 48 h 合成了粒径为 100 nm~250 nm、饱和磁化强度为 40.2 emu/g 的碳包覆磁性纳米颗粒。

为探索多种粒径磁性纳米颗粒的宏量制备方法,本文采用步骤简单、反应时间较短、温度较低、成本较低的溶剂热法通过调节铁盐量制备出粒径均匀的单分散羧基化 Fe₃O₄ 纳米颗粒,其制得的样品为饱和磁化强度超过 60 emu/g 的超顺磁性纳米粒子,组成纳米粒子的晶粒尺寸均小于 10 nm。

2. 实验部分

2.1. 磁性 Fe₃O₄ 颗粒的制备

表面羧基化 Fe₃O₄ 颗粒以柠檬酸钠为表面活性剂,将一定量的 FeCl₃·6H₂O 加入 30 ml 乙二醇中搅拌至溶解,随后依次加入 1.0 M 醋酸钠、0.07 M 柠檬酸钠,继续搅拌一段时间,直至完全溶解。最后将反应完全的溶液倒入提前干燥好的 50 ml 反应釜内,并放入高温鼓风干燥箱中于 200℃ 下反应 6 h,自然冷却至室温。将得到的反应物用水和乙醇交替清洗数次,再在 60℃ 下真空干燥数小时。

非羧基化 Fe₃O₄ 颗粒参考文献[6]制备,称量 1.35 g FeCl₃·6H₂O 加入 40 ml 乙二醇中磁力搅拌至溶解,继续称取 0.5 g NaOH(12.5 mmol)和 1.0 g 聚乙二醇依次加入进去,继续快速搅拌至完全溶解。将溶解好的溶液倒入提前干燥好的反应釜中,密封,然后放入高

温鼓风干燥箱中于 200℃ 下反应 8 h 后自然冷却至室温。将得到的反应物 S7 用水和乙醇交替清洗数次,再在 60℃ 下真空干燥数小时。

2.2. 样品的性能及表征

样品的形貌采用日本日立公司生产的型号为 S-4800 冷场发射扫描电镜(SEM)系统进行表征;样品的物相和晶体结构用德国布鲁克公司/Bruker AXS(D8 Advance)多晶 X 射线衍射(XRD)仪(CuKα, λ = 0.15418 nm, 扫描范围 2θ = 25°~80°, 扫描步长为 0.05°/s)进行表征;样品的磁性能通过 Quantum Design 公司的综合物理性能测试系统(PPMS)来测量;合成样品的透射电镜照片使用日本 JEOL 公司生产的型号为 JEOL2100 HR 的透射电子显微镜(TEM)拍摄;样品的成分分析采用美国 Thermo 公司生产的型号为 Nicolet 6700 型的傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)测试。

3. 结果与讨论

3.1. 样品的形貌分析

不同铁盐浓度下合成的磁性颗粒的表面形貌如图 1 所示。图 1(a)~(f)显示的是样品 S1~S6 在反应过程中铁盐量从 0.04 到 0.20 M 逐渐增加所得样品的扫描电子显微镜图。从图中可以看出不同的铁盐量得到的颗粒粒径不同,随着铁盐量的增加,其粒径先呈现下降趋势后逐渐增加至基本保持不变。已有研究^[17]发现随着碱源量的增加,颗粒粒径增大。本实验中随着铁盐量增加,整个溶液中碱度是减小的,所以粒径呈下降趋势。同时,表面活性剂柠檬酸钠会抑制晶粒的生长。在碱源和表面活性剂共同作用下颗粒粒径会有增加的趋势,但当铁盐量持续增加时最终合成的粒径会保持不变。从整个扫描图观察到合成的颗粒粒径为 200 nm~800 nm 的均匀球形结构。

图 2(a)显示的是样品 S3 的透射电镜照片图,从图中可以看到合成的纳米颗粒粒径均匀,分散性好。图 2(b)是单个纳米粒子的 TEM 照片图。图 2(c), (d)是根据参考文献[6]合成的 Fe₃O₄ 的透射图。结果显示:样品 S3 表面较为光滑,而 S7 具有粗糙的表面。

3.2. 样品的成分分析

图 3 为样品 S3 和 S7 的能谱图。从图中可以看到样品中除了铁、氧元素外还有碳元素的存在。但样品

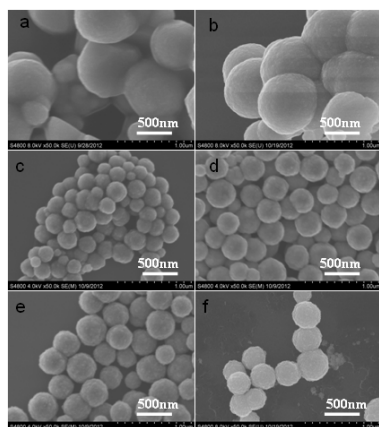


Figure 1. SEM images of carboxyl-functionalized magnetic Fe_3O_4 (S1-S6) with increasing the concentrations of ferric chloride: (a) 0.04 M; (b) 0.06 M; (c) 0.10 M; (d) 0.14 M; (e) 0.16 M; (f) 0.20 M
图 1. 不同铁盐浓度下合成的羧基化磁性 Fe_3O_4 (S1-S6)的扫描照片图: (a) 0.04 M; (b) 0.06 M; (c) 0.10 M; (d) 0.14 M; (e) 0.16 M; (f) 0.20 M

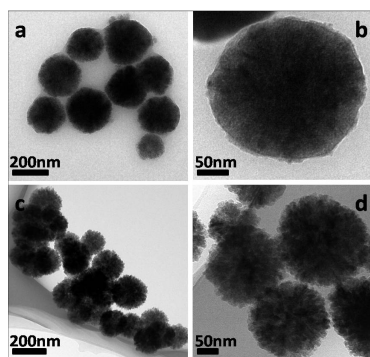


Figure 2. (a) Representative TEM images of product S3; (b) TEM images of single nanoparticle; (c), (d) TEM images of Fe_3O_4 nanoparticle
图 2. (a) 样品 S3 的 TEM 照片图; (b) 单个纳米颗粒的 TEM 图; (c), (d) Fe_3O_4 纳米颗粒的 TEM 图

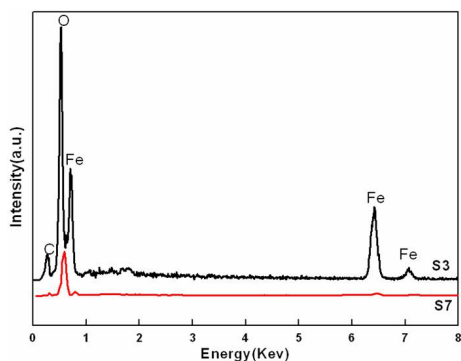


Figure 3. EDS spectrum of product S3 and S7
图 3. 样品 S3 和 S7 的能谱图

S3 中碳元素含量明显较高，而 S7 中较微量的碳是由于在空气中受到杂质的影响。这一现象说明样品 S3 表面有含碳物种的存在。

3.3. 样品的物相分析

样品的 XRD 谱图如图 4(a)所示。与标准的 JCPDS 卡相比较，可以发现 XRD 谱图中的六个衍射峰分别对应于具有尖晶石结构的立方晶系氧化铁($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 或 Fe_3O_4)的(220), (311), (400), (422), (511), (440)晶面。与 JCPDS 卡片中的 No39-1346($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)或 No19-0629 (Fe_3O_4)完全符合。从图中观察不到与碳元素相对应的衍射峰，这说明碳是以非晶的形式存在。图 4(a)插图显示的是样品 S3 的(311)峰的高斯拟合图。运用 Scherrer 公式: $d = 0.89\lambda / (\beta \cos \theta)$, 算出样品 S3 的晶粒粒径为 9.2 nm。采用相同的方法分别对样品 S2、S4 的(311)峰进行了计算，得出的粒径分别是 9.0 nm、7.8 nm。

由于立方晶系的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 都具有相同的尖晶石结构以及相近的晶格常数。为了进一步研究样品的物相及成分，以样品 S3 和 S7 为例作了 FT-IR 测试。如图 4(b)所示，样品 S3 和 S7 在谱线 588 cm^{-1} 出现了一个较强的吸收峰，指定为处于氧四面体位和氧八面体位的 Fe-O 伸缩振动模式。Nasrazadani 等人^[18]曾报道过 Fe_3O_4 相的红外光谱通常在 570 和 390 cm^{-1} 处出现两个强的吸收峰，而 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的吸收峰则基本上位于 630 和 430 cm^{-1} 。由此得出样品的物相是 Fe_3O_4 。同时，样品 S3 在谱线 1605 cm^{-1} 和 1385 cm^{-1} 处出现

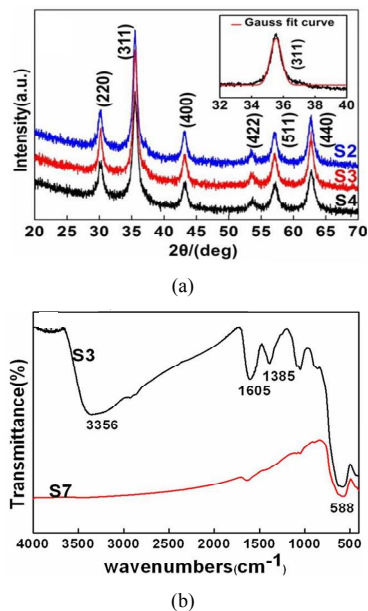


Figure 4. (a) X-ray diffraction patterns of carbon-encapsulated magnetic Fe_3O_4 (S2, S3, S4) and inset of the Gauss fit of (311) peak of product S3; (b) FT-IR spectra of product S3 and S7
图 4. (a) 样品 S2、S3、S4 的 XRD 谱图，插图为样品 S3 的(311)峰的高斯拟合图; (b) 样品 S3 和 S7 的 FT-IR 光谱图

了强烈的吸收峰，归其原因是样品中有机物-COO-的振动产生，这暗示表面活性剂通过羧基和铁原子间的相互作用吸附在颗粒的表面。其中 3356 cm^{-1} 处的吸收峰是颗粒表面的羟基氢氧键伸缩振动产生的。测试结果表明：样品 S7 只有磁性 Fe_3O_4 颗粒的存在，而 S3 除了 Fe_3O_4 颗粒外，还存在有机物。

3.4. 样品的磁性能测试

图 5 为 300 K 温度下测得样品 S2、S3、S4 的磁滞回线。由图可见所有样品的磁化曲线过零点，矫顽力及剩余磁化强度均为零，这说明合成的样品在室温下具有超顺磁性，且不受铁盐量的影响。从插图中可以明显的看到样品 S2、S3、S4 的饱和磁化强度分别是 60.72 emu/g 、 62.52 emu/g 和 59.83 emu/g 。由于磁性纳米颗粒的物理性能在尺寸达到一个临界值时，粒子的热运动将大于各向异性性能，从而导致样品的磁化方向转变，并表现出超顺磁性，其饱和磁化强度也会随着晶粒尺寸的减小而减小，这些现象可用量子尺寸效应进行解释[19]。虽然样品的平均粒径都比超顺磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的临界尺寸(30 nm)大，但构成微球的晶粒尺寸(9.0 nm、9.2 nm、7.8 nm)都较小，所以在室温下依然呈现出超顺磁性。

4. 结论

采用溶剂热法通过改变铁盐量合成了颗粒粒径分布在 $200\text{ nm}\sim 800\text{ nm}$ 之间的羧基化磁性 Fe_3O_4 球形颗粒。形貌分析表明合成的样品粒径均匀、分散性较好且均呈现出球形结构，这满足了粒径、形貌均易控制的需要。X 射线衍射分析表明得到的样品均是由晶粒粒径小于 10 nm 的磁性纳米颗粒组成。磁测量结果显示样品在室温下具有超顺磁性，其饱和磁化强度也

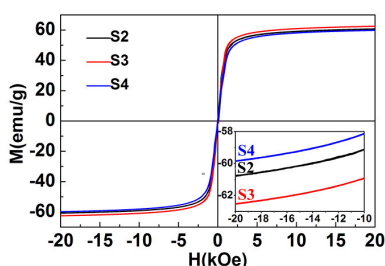


Figure 5. Magnetization curves measured at 300 k of products S2, S3, S4

图 5. 300 k 温度下样品 S2、S3、S4 的磁滞回线图

较高。此方法合成的磁性颗粒在生物医学、磁流体、电磁型光子晶体等方面有着潜在的应用价值。

参考文献 (References)

- [1] Y. K. Hahn, Z. Jin, H. Kang, et al. Magnetophoretic Immunoassay of allergen-specific IgE in an enhanced magnetic field gradient. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(6): 2214-2220.
- [2] J. Kim, J. E. Lee, J. Lee, et al. Magnetic fluorescent delivery vehicle using uniform mesoporous silica spheres embedded with monodisperse magnetic and semiconductor nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(3): 688-689.
- [3] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, et al. Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancertreatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 201(1-3): 413-419.
- [4] E. Duguet, S. Vasseur, S. Mornet, et al. Magnetic nanoparticles and their applications in medicine. *Nanomedicine*, 2006, 1(2): 157-168.
- [5] H. Wei, E. Wang. Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as peroxidase mimetics and their applications in H_2O_2 and glucose detection. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(6): 2250-2254.
- [6] 高倩, 张吉林, 洪广言等. 不同形貌的 Fe_3O_4 微-纳米粒子的溶剂热合成[J]. *高等学校化学报*, 2011, 32(3): 552-559.
- [7] Z. H. Zhou, J. Wang, X. Liu, et al. Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles from emulsions. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11: 1704-1709.
- [8] 陈明洁, 张汉昌, 关志荣. 化学共沉淀法制备 Fe_3O_4 纳米颗粒的结构和磁性能研究[J]. *材料导报*, 2008, 22(12): 94-96.
- [9] H. Deng, X. L. Li, Q. Peng, et al. Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres. *Angewandte Chemie*, 2005, 117(18): 2842-2845.
- [10] 王保国, 程芹, 朱静等. 磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合颗粒的研制[J]. *石油化工*, 2009, 38(9): 929-934.
- [11] J. Ge, Y. Hu and Y. Yin. Highly tunable superparamagnetic colloidal photonic crystals. *Angewandte Chemie*, 2007, 119(39): 7572-7575.
- [12] C. M. Cheng, Y. H. Wen, X. F. Xu, et al. Tunable synthesis of carboxyl-functionalized magnetite nanocrystal clusters with uniform size. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19: 8782- 8788.
- [13] W. Cheng, K. B. Tang, Y. X. Qi, et al. One-step synthesis of superparamagnetic monodisperse porous Fe_3O_4 hollow and core-shell spheres. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20: 1799-1805.
- [14] J. Liu, Z. K. Sun, Y. H. Deng, et al. Highly water-dispersible biocompatible magnetite particles with low cytotoxicity stabilized by citrate groups. *Angewandte Chemie*, 2009, 121(32): 5989-5993.
- [15] J. Zheng, Z. Q. Liu, X. S. Zhao, et al. One-step solvothermal synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ core-shell nanoparticles with tunable sizes. *Nanotechnology*, 2012, 23(16): Article ID: 165601.
- [16] H. Wang, Q. W. Chen, Y. F. Yu, et al. Size- and solvent-dependent magnetically responsive optical diffraction of carbon-encapsulated superparamagnetic colloidal photonic crystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(23): 11427-11434.
- [17] J. Ge, Y. Hu, M. Biasini, et al. Superparamagnetic magnetite colloidal nanocrystal clusters. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(23): 4342-4345.
- [18] S. Nasrazadani, A. Raman. The application of infrared spectroscopy to the study of rust systems—II. Study of cation deficiency in magnetite (Fe_3O_4) produced during its transformation to maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). *Corrosion Science*, 1993, 34(8): 1355-1365.
- [19] C. Yang, J. J. Wu and Y. L. Hou. Fe_3O_4 nanostructures: Synthesis, growth mechanism, properties and applications. *Chemical Communications*, 2011, 47(18): 5130-5141.