



磁性纳米包覆微球的制备和磁性表征

黄忠兵 唐芳琼*

(中国科学院理化技术研究所, 北京 100101)

关键词: 核/壳微球 纳米包覆 磁颗粒 超顺磁性
分类号: O614.81+1

以胶体球形粒子为基体发展起来的纳米包覆(nano-coating)技术近来引起人们的极大兴趣,这种纳米包覆技术得到的产物常常被称为核壳粒子(core-shell particles)。这种包覆一般是将纳米颗粒直接吸附在核微球上,或者包覆材料控制沉淀在核微球上^[1,2]。这些复合微球常常展现出独特的光、电、力学、化学、催化等性质,因而具有广泛的研究和应用前景^[3-7]。

近十几年来,用做磁感应成像的超顺磁材料得到了深入的研究^[4]。一方面,磁性颗粒的尺寸、电荷和表面成分对其应用有很大影响^[8,9],另一方面,材料的磁学性质又主要取决于磁颗粒的大小^[10]。Xu 和 Lindlar 制备了含超顺磁颗粒的聚合物胶体颗粒,被用于构建超顺磁性的光子晶体^[11,12]。在聚合物微粒上包覆氧化铁颗粒通常采用表面沉淀或表面改性官能团诱导反应包覆的方法。但这些方法不能很好控制复合微粒的均一性和表面平整性;Caruso 的层层包覆法(Layer-by Layer)虽然实现了磁性颗粒包覆^[13],然而这种方法非常繁琐而不利于广泛应用。本文报道了一种新的合成磁性包覆颗粒的方法,即以聚合物微球为基核,通过非均相种子生长法包覆磁性纳米颗粒,并研究了这种包覆磁性颗粒的结构和磁性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

试剂 FeCl₂、六次甲基四胺(HMTA)、KNO₃ 和一

缩二乙二醇(DEG)均为分析纯。

JEM-100CXII (JEOL)透射电镜和 JSM-6301F 扫描电镜, Malvern Zetasizer 3000HS, Japan D/MAX-RB 型 X 射线衍射分析仪, NETZSCH STA 449C 热重分析仪, 样品振动磁性分析仪(VSM)。

1.2 磁性包覆球的制备

将自制(制作方法见文献^[14])的聚合物 PS 微球乳液(见图 1, 粒径为 200 nm)加入 150 mL 混有一定比例的 DEG 去离子水中稀释, 加入一定量的 HETA、KNO₃, 搅拌均匀。控制温度为 90 °C, 再以不同的速度将 FeCl₂ 溶液加入, 反应 1 h, 离心沉淀, 洗涤, 干燥 12 h, 即得到磁性纳米颗粒包覆聚合物微球的复合亚微米颗粒。表 1 列出了不同条件下磁性颗粒(Fe₃O₄)的包覆结果, 其中样品 1 为在无聚合物球情况下得到的磁性颗粒。

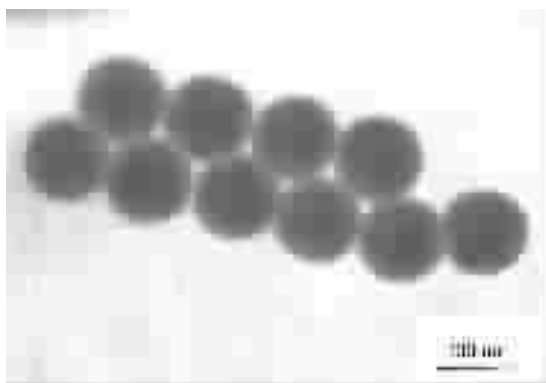


图 1 聚合物微球的透射电镜照片

Fig.1 TEM image of polymer microspheres

收稿日期:2003-09-22。收修改稿日期:2003-12-15。

国家高科技研究发展专项基金(No.2002AA302108), 国家自然科学基金(No.20301015)和军工 863 项目(No.AA305301)资助项目。

* 通讯联系人。E-mail:phfqtang@yahoo.com

第一作者:黄忠兵,男,34岁,工程师,博士研究生;研究方向:纳米可控制备与应用。

表 1 在 90 °C 下,制备 Fe_3O_4 包覆聚合物微球的条件
Table 1 Conditions of Preparation of Fe_3O_4 -Coated PS at 90 °C

sample	PS latex / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	time of injection / min	thickness of shell / nm
1	—	90	50~70
2	2.3	90	20~30
3	2.3	120	40~50
4	3.1	150	10~15

2 结果分析

2.1 表面形态分析

如图 1 所示, 包覆前聚合物为光洁的单分散性微球。图 2 是聚合物球被包覆后所得磁性复合微球的透射电镜照片(样品 2、3、4)。包覆过程中产生的磁性颗粒为多晶的球形和方形颗粒。为了得到包覆层更大的磁性颗粒, 我们采用了种子介质生长方法。如样品 3, 用已经初步包覆的细微 Fe_3O_4 颗粒(样品 2)为种子, 继续添加铁离子溶液进行包覆, 则得到了包覆层更厚的磁性微球。如图 2 所示, 包覆层厚度由平均 20 nm(图 2a)变为平均 35 nm(图 2b), 而最大的 Fe_3O_4 颗粒有 30 nm 变为 50 nm, 壳层一般有一到两层 Fe_3O_4 颗粒组成。显然, Fe_3O_4 颗粒的尺寸随添加时间的增加而增大, 也使得磁性复合微球的粒径变大, 所得到的包覆层(如样品 3)比文献中采用 FeCl_3 种子异相包覆的要均匀而平整^[5]。由于颗粒之间的磁性吸引力, 少数磁性复合微球易形成微球聚集体。当添加速度很慢时, 所得到的壳层颗粒只有 10~15 nm(见图 2c), 而且壳层更加平整, 所以通过慢添加方法, 控制添加时间或添加速度, 可以控制磁性复合微球的尺寸和壳层颗粒的大小。

2.2 晶体结构的分析

图 3 给出了磁性壳层颗粒不同样品的 XRD 特征图。表明有大量的 Fe_3O_4 晶体出现在壳层中, 此外还有少量的 $\beta\text{-FeOOH}$ 晶粒夹杂其中。按照 XRD-Scherrer 公式可以计算出样品(Fe_3O_4 的 311 面)壳层晶粒的平均粒径, 其中样品 2、3 分别为 16.34 nm 和 18.02 nm。其晶格粒晶相差不大, 但都小于电镜观察的尺寸(20~40 nm), 说明壳层颗粒大部分是多晶结构。如果不加入聚合物微球, 在其他条件相同时则计算得到的 Fe_3O_4 颗粒的平均粒径为 27.79 nm, 远远大于包覆层中的颗粒, 说明聚合物微球不仅是被包

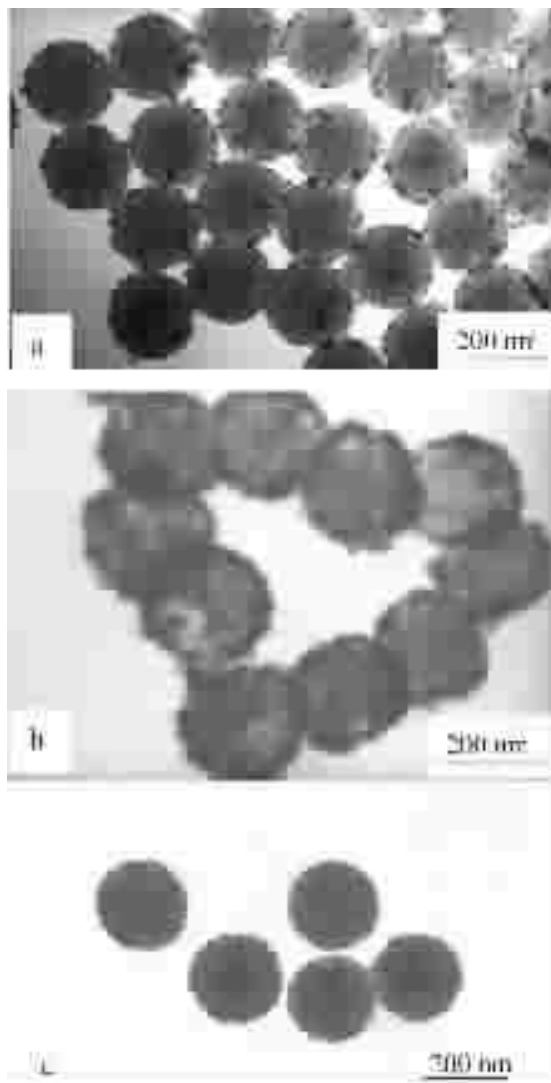


图 2 Fe_3O_4 包覆聚合物微球的电镜照片

Fig.2 TEM micrographs of (a) Fe_3O_4 -coated PS spheres of sample 2; (b) sample 3; (c) sample 4

The average diameters of the composite particles are 230 nm, 240 nm and 210 nm (± 5 nm).

覆核, 而且还是很好的 Fe_3O_4 晶体分散剂。而根据样品 4 曲线的 311 面所计算出的晶粒尺寸只有 11.58 nm, 与电镜观察的尺寸一致, 说明此条件下得到了单晶结构的壳层颗粒。已有的研究表明^[16], 聚合物分子链上的磺酸根基团能吸附铁离子, 在 OH^- 存在下, 能形成 Fe_3O_4 晶核。在图 4 中显示了聚合物微球的红外谱图, $1\,154\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,350\text{ cm}^{-1}$ 处是磺酸基团明显的特征峰, 这说明包覆前聚合物微球上存在着大量的磺酸根基团, 它们为形成这种晶核提供了稳定的空间, 所吸附的铁溶胶能够慢慢生长成为磁性颗粒。

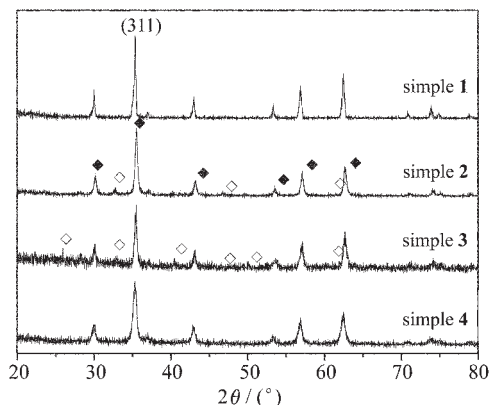


图3 包覆后复合微球的X射线衍射图

Fig.3 XRD patterns of the magnetite and the iron oxide particles of the magnetic composite spheres synthesized

◆: belong to Fe_3O_4 ; ◇: to $\beta\text{-FeOOH}$

See Table 1 about simple 1, 2, 3, 4.

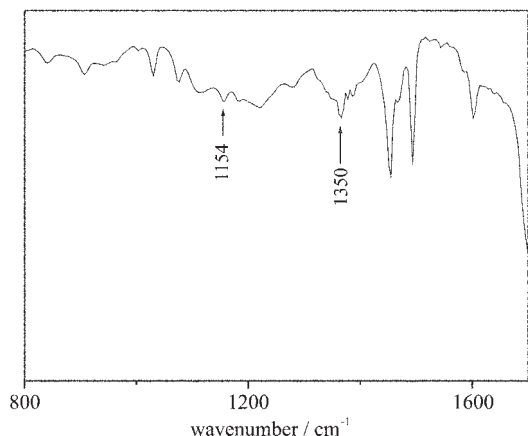


图4 聚合物微球的红外谱图

Fig.4 FT-IR spectrum of polymer microspheres

2.3 热失重分析

图5表示了复合微球(样品3)在氩气保护下加热到700℃的失重情况。在加热到240℃时,复合微球失重了5.6%,而对应的DSC曲线(5c)在此处有个放热峰,说明在190~240℃处新的晶粒产生,这是壳层中 $\beta\text{-FeOOH}$ 晶粒转变为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 引起的水分失重。继续加热到440℃时,复合球样品失重36.7%,曲线5c(DSC曲线)在此阶段有个很大的吸热峰,而单独的磁性颗粒在此处几乎没有失重发生,说明是聚合物微球的分解使得样品失重。我们做的热重分析是在60 Oe的磁场下进行的,所以当温度升至560℃时,曲线5b有个明显的曲线下降(3.9%),是由于热扰动而使磁晶各向异性消失(被称为Curie

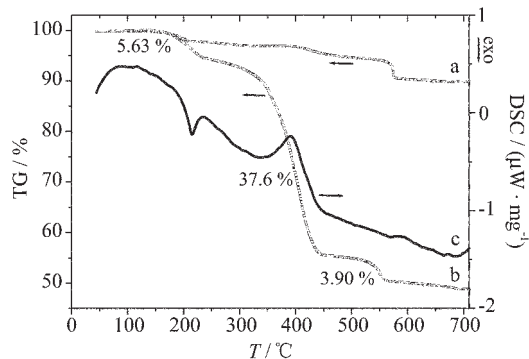


图5 (a) Fe_3O_4 磁颗粒和(b)磁性复合微球的热失重曲线(TG), (c)磁性复合微球的差热分析曲线(DSC)

Fig.5 TG curves (a) of Fe_3O_4 particles, (b) of the magnetic composite spheres; and DSC curve (c) of the magnetic composite spheres

温度点)引起的,在TG曲线表现为重量减少,而此温度没有实际的重量损失。但曲线5b的Curie温度低于单独的磁性颗粒的Curie温度(曲线5a为576℃)。这是壳层磁性颗粒的尺寸小于单独的磁性颗粒所引起的差别。

2.4 磁性分析

一般地,尺寸小于30 nm的超细粒子被看作磁性单畴,而相邻晶粒的磁化是由晶粒的各项异性和晶粒间的磁相互作用来控制的。聚合物球的存在对磁晶粒间的距离影响是很大的。我们用VSM测试颗粒的磁性($-5000 \text{ Oe} \leq H \leq 5000 \text{ Oe}$),得到的相关结果列于表2中。可以看出这些磁性复合微球是典型的软磁材料,壳层颗粒的各项指标(M_r/M_s 除外)都小于对比的磁颗粒(样品1),这显然与壳层颗粒尺寸有很大关系。这种材料的饱和磁化强度(M_s)和剩余磁性(M_r)随材料的磁颗粒含量增加而增大,说明聚合物核对复合材料的影响是非常明显的。样品4的剩磁和矫顽力接近于零点,说明其逐渐变小时,它的宏观磁性能如剩磁性和矫顽力趋于消失,呈现了

表2 在室温下测量不同样品所得到的磁性数据

Table 2 Magnetization Data for Various Samples Measured at Room Temperature

sample	content shell / %	M_s / ($\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$)	M_r / ($\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$)	M_r / M_s	H_c / Oe
1	93.5	51.8	6.92	0.133	87.52
2	41.8	7.80	1.42	0.182	75.55
3	57.1	13.4	2.35	0.175	42.75
4	30.2	7.04	0.71	0.101	16.63

超顺磁性。

参 考 文 献

- [1] Philipse A. P., van Bruggen M. P. B., Pathmamanoharan C. *Langmuir*, **1994**,**10**,145.
- [2] Kawahashi N., Matijević E. *J. Colloid Interface Sci.*, **1990**, **138**,534.
- [3] Ohmori M., Matijević E. *J. Colloid Interface Sci.*, **1993**,**160**, 288.
- [4] Davies R., Schurr G. A., Meenan P., Nelson R. D., Bergna H. E., Brevett C. A. S., Goldbaum R. H. *Adv. Mater.*, **1998**, **10**,1 264.
- [5] Caruso F., Caruso R. A., Möhwald H. *Science*, **1998**,**282**, 1 111.
- [6] Caruso F. *Chem. Eur. J.*, **2000**,**6**,413.
- [7] Uhlen M. *Nature*, **1989**,**340**,733.
- [8] Bengele H. H., Palmacci S. *Magn. Reson. Imaging*, **1994**,**12**, 433.
- [9] Papisov M. I., Bogdanov A., Schaffer B., Nossiff N., Shen T., Weissleder R. *J. Magn. Mater.*, **1993**,**122**,383.
- [10] Marie-Paule Pileni *Adv. Mater.*, **2001**,**11**,323.
- [11] Xu X., Friedman G., Humfele K., Majetich S. A., Asher S. A. *Adv. Mater.*, **2001**,**13**,1 681.
- [12] Lindlar B., Boldt M., Eiden-Assmann S., Maret G. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**,1 656.
- [13] Caruso F., Spasova M., Susa A. S., Giersig M., Caruso R. A. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**,109.
- [14] Wang P. H., Pan C. Y. *Colloid Polym. Sci.*, **2000**,**278**,581.
- [15] Bamnolker H., Nitzan B., Gura S., Margel S. *J. Mater. Lett.*, **1997**,**16**,1 412.
- [16] Harris L. A., Goff J. D., Carmichael A. Y., Riffle J. S., Harburn J. J., Saunders M. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**,1 367.

Preparation and Magnetic Properties of Magnetic Composite Microspheres

HUANG Zhong-Bing TANG Fang-Qiong*

(Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

A novel method of fabricating core-shell structure, comprising monodisperse polystyrene (PS) spheres as cores and Fe_3O_4 as shells, is demonstrated. The coating shell of magnetite (Fe_3O_4) crystallites was formed by controlled hydrolysis of aqueous solutions of iron ion with diethyleneglycol (DEG) either by the facile, electrostatic absorption between the polymer and iron compounds. Thickness of the shell could be easily changed in the range from 20 to 60 nm by using slow-injecting coating process. Structure and composition of iron compounds shell were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), thermo-gravimetric analysis (TG) and vibrating-sample magnetometer (VSM), indicating there are some differences between the Fe_3O_4 -shell of the magnetic composite spheres and pure Fe_3O_4 particles, e.g. smaller crystallite size, lower magnetic transition temperature and weaker ferromagnetic character.

Keyword: core/shell-microsphere nano-coating magnetite superparamagnetism