

无机-高分子-无机多组分核壳纳米复合材料的制备和表征

朱冬妹 王 飞 韩 敏 李红变 徐 正*

(南京大学配位化学国家重点实验室, 化学化工学院, 南京 210093)

关键词: 聚甲基丙烯酸甲酯; 聚 *N*-异丙基丙烯酰胺; 四氧化三铁; 银纳米粒子; 复合材料

中图分类号: O614. 81⁺1; O614.122; TQ050.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)12-2128-05

Preparation and Characterization of Inorganic-Polymer-Inorganic Multicomponent Core-Shell Nanocomposite Material

ZHU Dong-Mei WANG Fei HAN Min LI Hong-Bian XU Zheng*

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: Fe_3O_4 nanoparticles were prepared by chemical co-precipitation using palmitic acid as surfactant, then a uniformly dispersed system of Fe_3O_4 @Polymethylmethacrylates(PMMA) core-shell structure was obtained. Furthermore, polymethylmethacrylates(PNIPAM) was encapsulated on the surface of the Fe_3O_4 @PMMA core-shell nanostructure to get Fe_3O_4 @PMMA@PNIPAM double shell-core composite structure. After that, the Ag nano-particles were assembled on the surface of Fe_3O_4 @PMMA@PNIPAM taking advantage of coordination reaction between Ag^+ and nitrogen atom on the amide group of PNIPAM. The magnetism of composites is convenient for the catalyst separation from the solution.

Key words: polymethylmethacrylates; poly(*N*-isopropylacrylamide); Fe_3O_4 ; Ag nanoparticles; composite materials

四氧化三铁(Fe_3O_4)是一种很好的磁性材料,在许多领域中有广泛的应用,如:轴承、润滑剂、热载体、涂料、磁带、抛光剂等。近来, Fe_3O_4 磁性纳米材料在生物医疗领域中的应用引起了广泛的关注,包括磁共振成像(MRI)、催化、药物载体、快速药物分离和治疗等。章永化等^[1]将 Fe_3O_4 纳米粒子经油酸处理后,分散于苯乙烯中,用本体聚合法制得了疏水性聚苯乙烯纳米磁性材料。谢钢等^[2]分别采用 3 种表面活性剂 Disperbyk-106、Disperbyk-108 和 Disperbyk-111 对 Fe_3O_4 进行表面处理,用乳液聚合法制得了平均粒径为 340 nm 的 Fe_3O_4 @PS 磁性复合微球。这些

包覆 PS 的磁性微球都是憎水的,因此如何在此基础上得到亲水性的高度单分散的 Fe_3O_4 纳米粒子-聚合物复合纳米材料,从而进一步得到复杂的多组分多功能无机-聚合物-无机复合纳米材料是必要的,这不仅在基础科学研究中具有重要的意义,而且在实际应用领域中也具有重要的价值,有可能会开发出一类新颖的多功能复合材料。

本文以棕榈酸为表面活性剂,借助共沉淀法制备了大小较为均匀的四氧化三铁(Fe_3O_4)纳米粒子,同时利用无皂乳液聚合法在所得 Fe_3O_4 纳米粒子表面包覆了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),得到了单分散

收稿日期:2007-05-16。收修改稿日期:2007-09-25。

国家自然科学基金(No.20371026)、江苏省自然科学基金(No.KB2006717)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhengxu@netra.nju.edu.cn

第一作者:朱冬妹,女,27岁,硕士;研究方向:无机纳米材料,复合材料。

的 Fe_3O_4 @PMMA 核壳纳米复合结构^[3]。为了提高该复合纳米材料的亲水性能和对过渡金属离子的配位能力,在 Fe_3O_4 @PMMA 核壳纳米结构复合物的外层,又包裹了热敏性的聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)。利用 PNIPAM 的酰胺基团上的 N 原子对 Ag^+ 有较强的配位能力,然后通过柠檬酸钠还原 Ag^+ 在上述复合结构上进一步负载了银纳米粒子,得到了 Fe_3O_4 @PMMA@PNIPAM@Ag 这种无机-聚合物-无机复合功能纳米材料。这种多组分复合材料在杀菌剂和多相催化等领域有着潜在的应用前景^[4-6],复合物的铁磁性质便于催化剂的回收与再利用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (广州化学试剂二厂,分析纯); $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (广州化学试剂二厂,分析纯);棕榈酸(上海化学试剂公司,分析纯);氨水(广州东方红试剂厂,分析纯);过二硫酸钾(南京医药试剂公司,分析纯);甲基丙烯酸甲酯(MMA,北京化学试剂有限公司,分析纯);苯二乙烯(DVB,北京化学试剂有限公司,分析纯);N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM,上海化学试剂公司,分析纯)。

透射电子显微镜(TEM,JEM-200CX,JEOL);红外光谱仪(FTIR,8400S,日本岛津);X-射线衍射仪(Philip XPERT,Cu $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.15418\text{ nm}$,工作电压 40 kV,工作电流 20 mA);超导量子干涉仪(SQUID MPMS-XL-7,QUANTUM DESIGN)。

1.2 Fe_3O_4 纳米粒子的制备

在 250 mL 三颈圆底烧瓶中,依次加入 2.35 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,0.86 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,40 mL 去离子水,通 N_2 保护,机械搅拌下加入 28% 的氨水 5 mL。加热升

温至 90 $^{\circ}\text{C}$ 后,加入 0.6 g 棕榈酸,搅拌 30 min,用 100 mL 去离子水稀释后备用。

1.3 Fe_3O_4 @PMMA 核壳粒子的制备

称取单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)1 g,引发剂过二硫酸钾 40.5 mg 加入装有 65 mL 去离子水的 150 mL 三颈圆底烧瓶中,量取上述 Fe_3O_4 纳米粒子水溶液 10 mL,通 N_2 气保护,机械搅拌,升温至 80 $^{\circ}\text{C}$,反应 1 h。所得产品经去离子水洗涤 2 遍,离心,冷冻干燥。

1.4 Fe_3O_4 @PMMA@PNIPAM 纳米粒子的制备

取以上 Fe_3O_4 纳米粒子水溶液 10 mL,甲基丙烯酸甲酯(MMA)1 g,苯乙烯(提高表面憎水度)单体 0.50 g 和过二硫酸钾 0.040 5 g 加入装有 65 mL 去离子水的 150 mL 三颈圆底烧瓶中,在机械搅拌下通 N_2 气,同时升温至 80 $^{\circ}\text{C}$,反应 1 h;然后加入单体 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)1.5 g,偶氮异丁腈 23.9 mg,交联剂甲叉双丙烯酰胺(MBA)204.5 mg 和 70 mL 去离子水,升温至 80 $^{\circ}\text{C}$,继续搅拌 1h。所得产品经去离子水和乙醇各洗涤 2 遍,离心,冷冻干燥。

1.5 Fe_3O_4 @PMMA@PNIPAM@Ag 复合纳米结构的制备

取以上 Fe_3O_4 @PMMA@PNIPAM 纳米粒子溶液 25 mL 放入 100 mL 三颈圆底烧瓶中,加入 0.050 g 硝酸银, N_2 气保护下,搅拌加热至沸腾后,加入 3.6 mL 1% 柠檬酸钠水溶液,保持 10 min,自然冷却到室温。所得产品用去离子水洗涤 2 遍,干燥。

2 结果与讨论

2.1 透射电子显微镜(TEM)分析

图 1a 是利用共沉淀法制得的 Fe_3O_4 纳米粒子的 TEM 照片。从图中可以清晰看出 Fe_3O_4 纳米粒子

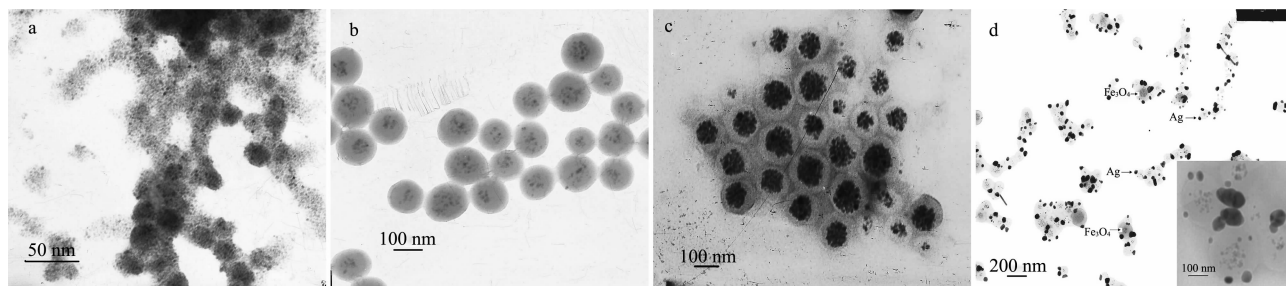


图 1 (a) Fe_3O_4 纳米粒子的透射电子显微镜照片; (b) Fe_3O_4 @PMMA 核壳粒子透射电子显微镜照片; (c) Fe_3O_4 @PMMA@PNIPAM 纳米粒子透射电子显微镜照片; (d) Fe_3O_4 @PMMA@PNIPAM@Ag 纳米粒子透射电子显微镜照片

Fig.1 (a) TEM image of the Fe_3O_4 nanoparticles; (b) TEM image of Fe_3O_4 @PMMA core-shell nanoparticles; (c) TEM image of Fe_3O_4 @PMMA @ PNIPAM nanoparticles; (d) TEM image of Fe_3O_4 @PMMA @PNIPAM @ Ag composite nanoparticles

的粒径比较均匀,分散性较好,平均粒径约为 15 nm。图 1b 所示为 Fe_3O_4 @PMMA 核壳纳米粒子的 TEM 图片。经测量所得核壳结构纳米粒子的平均粒径为 150 nm 左右,其中深色的粒子为 Fe_3O_4 纳米粒子。图 1c 和 1d 分别是 Fe_3O_4 @PMMA@PNIPAM 纳米复合结构和 Fe_3O_4 @PMMA@PNIPAM@Ag 纳米复合结构的 TEM 照片。从图 1d 中我们可以清楚地看到银纳米粒子复合在 PNIPAM 球壳上,图中箭头标明较深色底衬的粒子为 Ag 纳米粒子,其平均直径约为 30 nm,而较浅色底衬的粒子为 Fe_3O_4 纳米粒子,主要原因是 Fe_3O_4 被包裹在里面,而 Ag 负载在表面。图中没有散落的 Ag 纳米粒子,表明包裹在 PMMA 表面的 PNIPAM 酰氨官能团上的 N 原子对 Ag^+ 有着较强的配位能力,通过还原后将所得 Ag 纳米粒子固定在 Fe_3O_4 @PMMA@PNIPAM 表面上,形成了 Fe_3O_4 @PMMA@PNIPAM@Ag 复合纳米材料。

2.2 X 射线衍射分析

所得 Fe_3O_4 纳米粒子的 XRD 图如图 2 所示。可以看出,图中存在 8 个明显的衍射峰,与 PDF 标准卡(NO 79-0418)进行对比,这 8 个衍射峰可以归属为立方相 Fe_3O_4 的(111),(220),(311),(222),(400),(422),(511),(440)晶面。XRD 结果表明所得 Fe_3O_4 纳米粒子纯度较高,结晶较好。但是,在 Fe_3O_4 纳米粒子表面包覆上聚合物后,由于聚合物的存在会减弱 Fe_3O_4 的衍射信号,再加上所用阳极靶材为 Cu 靶,因而所得 XRD 图中噪音信号很大, Fe_3O_4 @PMMA 等复合材料的 XRD 图在本文的实验条件结果不理想。磁性测试结果证明在复合材料中 Fe_3O_4 被包裹进去了。

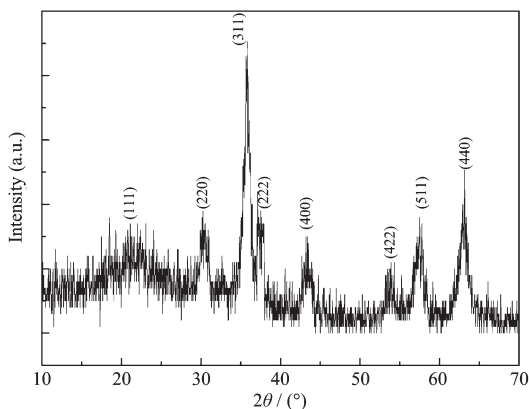


图 2 Fe_3O_4 和 Fe_3O_4 @PMMA 纳米粒子的 X 射线衍射图

Fig.2 XRD pattern of Fe_3O_4 nanoparticles

2.3 红外光谱(FTIR)分析

图 3a 和 3b 分别为 Fe_3O_4 纳米粒子和 Fe_3O_4 @

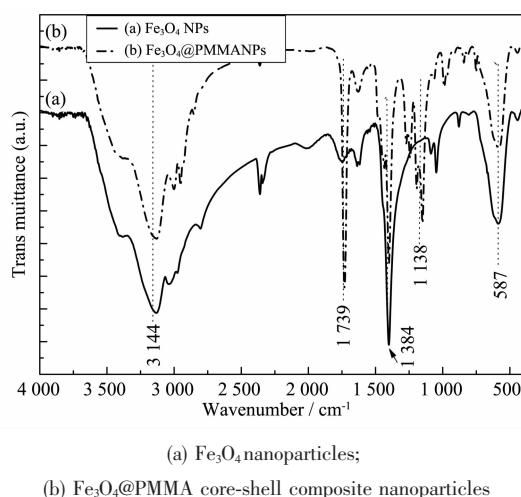


图 3 四氧化三铁纳米粒子和 Fe_3O_4 @PMMA 核壳纳米复合结构的红外光谱图

Fig.3 FTIR spectrum of Fe_3O_4 nanoparticles and Fe_3O_4 @PMMA core-shell composite nanoparticles

PMMA 核壳纳米粒子的红外光谱图(FTIR),从图 3a 和 3b 中可以看出在 587 cm^{-1} 左右处有较强的吸收峰,可以归属为 Fe_3O_4 的骨架振动。由于有 PMMA 的包裹,相比于图 4a,图 4b 中相应吸收峰的强度有所减弱。此外,图 4b 中在 1739 和 1138 cm^{-1} 处的两个明显的吸收峰为 PMMA 的特征峰,FTIR 结果证明 PMMA 包裹到了 Fe_3O_4 纳米粒子上。

2.4 EDX 分析

图 4a 是样品 Fe_3O_4 @PMMA 粉末的 EDX 分析图,从图中可以看出有 C,Fe 和 O 元素的峰;图 4b 和 4c 分别是样品 Fe_3O_4 @PMMA@PNIPAM 粉末和 Fe_3O_4 @PMMA@PNIPAM@Ag 粉末的 EDX 分析图,从图 4b 中可以清晰地看出 N 元素的特征峰,进一

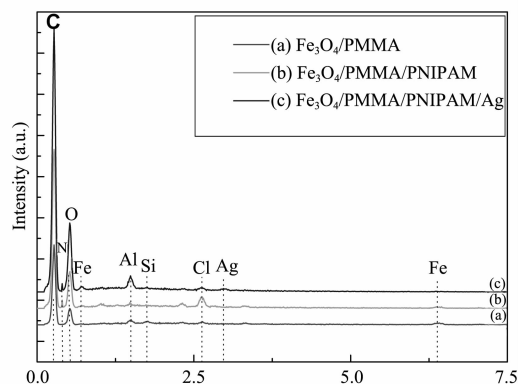


图 4 纳米复合物的能谱图

Fig.4 EDX spectra for different nano-composites

步说明了 PNIPAM 已经复合在 Fe_3O_4 @PMMA 纳米粒子上,同时从图 4 c 中我们可以看出有 Ag 的特征峰,说明 Fe_3O_4 @PMMA@PNIPAM 上复合了 Ag。此外,图中都出现了 Cl 的特征峰,因为在制备 Fe_3O_4 纳米粒子过程中 Fe 的前驱物 FeCl_2 , FeCl_3 所留下的,图谱中 Al 和 Si 特征峰分别是制样过程中铝片和玻璃仪器的干扰。

2.5 Fe_3O_4 纳米粒子及其核壳结构纳米复合物的磁性能测试

采用超导量子干涉磁力计(SQUID, MPMS-XL-VII)对所制备的 Fe_3O_4 纳米粒子和 Fe_3O_4 @PMMA@PNIPAM@Ag 核壳结构纳米复合物的磁性进行了测试。图 5a 为所得 Fe_3O_4 纳米粒子的变温磁化强度曲线。可见, ZFC 和 FC 曲线不重合,有较为明显的分叉点出现,表明所得 Fe_3O_4 纳米粒子具有铁磁性质。图 5a 中的插图在室温下为 Fe_3O_4 纳米粒子的 M_s - H 曲线,可以看出当外磁场增加到 20 000 Oe (2 T) 左右时,样品达到磁饱和,进一步证明所得

Fe_3O_4 纳米粒子在室温下具有铁磁性,其磁有序转变温度(居里温度 T_c)高于室温。图 5b 为在 2 K 和 300 K 时所测的变场磁化强度曲线图。可以看出,在 2 K 时有较大的磁滞回线出现,相应的饱和磁化强度为 $57.0 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,剩磁磁化强度为 $21.5 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,矫顽力(H_c)为 360 Oe;而在 300 K 时磁滞回线变小,相应的饱和磁化强度为 $52.7 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,剩磁磁化强度为 $1.02 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,矫顽力(H_c)为 7.5 Oe。当在 Fe_3O_4 纳米粒子表面包覆聚合物并负载上 Ag 纳米粒子形成核壳结构的复合物后,其在 300 K 时的变场磁化强度曲线如 5c 所示。磁滞回线的出现表明 Fe_3O_4 @PMMA@PNIPAM@Ag 纳米复合结构仍具有铁磁性。与纯的 Fe_3O_4 纳米粒子样品相比(300 K),复合纳米结构的饱和磁化强度和剩磁磁化强度值大大降低,但是矫顽力增大,这可能是由于以下两方面的原因所引起的:(1) Fe_3O_4 在整个复合物中所占的质量百分比减小了;(2)在聚合过程中引发剂把部分的二价铁氧化成了三价铁。

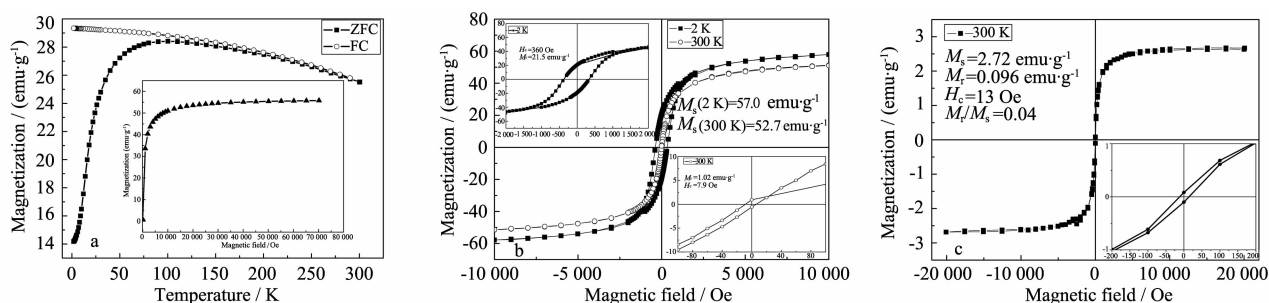


图 5 (a) Fe_3O_4 纳米粒子的变温磁化强度曲线(ZFC@FC); (b) 2 K 和 300 K 时, Fe_3O_4 纳米粒子的变场磁化强度曲线(M_s - H); (c) 300 K 时 Fe_3O_4 @PMMA@PNIPAM@Ag 纳米复合结构的变场磁化强度曲线图(M_s - H)

Fig.5 (a) The temperature dependent magnetization of the Fe_3O_4 nanoparticles (NPs). The filled black square plot stands for the zero-field cooling (ZFC) curve of the Fe_3O_4 NPs, while the filled red dot plot represents the field cooling (FC) curve. (b) Plots of the field dependent magnetization of Fe_3O_4 NPs measured at 2 K and 300 K. Corresponding magnified loops are placed in the upper left corner and lower right corner, respectively. (c) The field dependent magnetization plot of the Fe_3O_4 @PMMA@PNIPAM@Ag nanocomposites measured at 300 K. Corresponding magnified hysteresis loop is shown in the lower right corner of Fig.5c

3 结 论

本工作利用共沉淀法制备了大小较为均匀的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子,然后采用两步无皂乳液聚合在所得 Fe_3O_4 纳米粒子表面包覆了 PMMA 和 PNIPAM,制备了 Fe_3O_4 @PMMA@PNIPAM 双层核壳复合纳米材料。利用所得双层核壳纳米材料配位吸附 Ag^+ ,进而用柠檬酸钠还原,制备了负载 Ag 纳米粒子的 Fe_3O_4 @PMMA@PNIPAM@Ag 无机-高分子-无机多组分复合功能纳米材料。磁性测试结果表明所得

Fe_3O_4 纳米粒子在室温下具有铁磁性,包覆高分子和 Ag 纳米粒子形成核壳复合材料后,所得复合材料在室温仍具有铁磁性,便于分离。

参考文献:

- [1] ZHANG Yong-Hua(章永化), CHEN Shou-Ming(陈守明), CHEN Jian-Hua(陈建华), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*(Chemical Journal of Chinese Universities), **2003**,24 (9):1717~1720

- [2] XIE Gang(谢 钢), ZHANG He-Peng(张和鹏), ZHANG Qiu-Yu(张秋禹), et al. *Gaofenzi Xuebao(Acta Polymerica Sinica)*, **2003**, (5):626~630
- [3] Wang Ping-Chieh, Chiu Wen-Yen, Young Tai-Horng. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, **100**:4925~4934
- [4] WANG Guo-Zhong(汪国忠), ZHANG Wei(张 伟), CUI Zhi(崔 峙). *Hecheng Huaxue(Synt. Chem.)*, **1998**, **6**(3):226~228
- [5] Yang B, Scheidtmann J. *Surf. Sci.*, **2002**, **497**(13):100~108
- [6] Rodriguez-Sanchez L, Blanco M C, Lopez-Quintela M A. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**(41):9683~9688

欢迎订阅《无机化学学报》

《无机化学学报》是由中国化学会主办、南京大学化学化工学院和配位化学研究所承办的我国无机化学基础性学术期刊,面向国内外发行。设有综述、研究快报、论文和研究简报等栏目,报道我国无机化学领域的基础研究和应用基础研究的创新研究成果,内容涉及固体无机化学、配位化学、无机材料化学、生物无机化学、有机金属化学、理论无机化学、超分子化学和应用无机化学、催化等。着重报道新的和已知化合物的合成、热力学、动力学性质、谱学、结构和成键等。

《无机化学学报》编辑委员会由 50 位学术造诣深厚的化学家组成,其中中国科学院院士 17 位。游效曾院士担任主编。

《无机化学学报》已被美国《科学引文索引》网络版(SCI)、美国《化学文摘》(CA)、《中国学术期刊文摘》(中、英文版)、《中国科技论文与引文数据库 (CSTPCD)》、《中国科学引文数据库》、《中文科技期刊数据库》、《中国期刊全文数据库》、《中国核心期刊(遴选)数据库》、中国台湾华艺《中文电子期刊服务》等国内外多种著名检索刊物和文献数据库摘引和收录,是读者公认的我国重要的核心学术期刊,有极高的学术价值。热忱欢迎广大作者向《无机化学学报》投稿。

《无机化学学报》为月刊,大 16 开本,铜版纸印刷。2008 年定价 28.00 元/册,全年 336.00 元。国内邮发代号 28-133,欢迎国内读者到当地邮局订阅,国外读者可通过中国国际图书贸易总公司订阅。若通过邮局订阅有困难或错过订阅,请直接与编辑部联系。

竭诚欢迎广大科技工作者、科研单位、高等院校、图书馆订阅。

通讯地址:南京市南京大学化学楼 邮编:210093

电话:025-83592307 传真:025-83592307

网址:<http://www.wjhxxb.cn> E-mail: wjhx@nju.edu.cn