

Fe₃O₄@SiO₂ 磁性复合微球的制备与表征

张 乐, 邵慧萍, 郑 航, 任向远

(北京科技大学, 北京 100083)

摘 要: 采用化学共沉淀法制备 Fe₃O₄ 颗粒, 在其制备过程中控制 Fe₃O₄ 核的长大时间, 加入油酸钠作为表面修饰剂来控制 Fe₃O₄ 核的尺寸, 然后加入正硅酸乙酯 (TEOS) 生成纳米级 Fe₃O₄@SiO₂ 复合纳米粒子和亚微米级 Fe₃O₄@SiO₂ 复合微球。通过 X 射线衍射、透射电镜、能谱分析和红外光谱分析证实 Fe₃O₄ 颗粒表面包覆有 SiO₂, 并研究了复合粒子的形貌和成分组成, 然后进行了磁性分析。结果表明, Fe₃O₄ 纳米颗粒、Fe₃O₄@SiO₂ 复合纳米粒子和亚微米级 Fe₃O₄@SiO₂ 复合微球的饱和磁化强度分别为 79.95、34.85 和 61.51 A·m²/kg, 对应的剩磁分别为 1.73、1.05 和 3.07 A·m²/kg, 矫顽力分别为 1083、755 和 2002 A/m, 亚微米级复合微球的剩磁和矫顽力都显著增大。

关键词: Fe₃O₄@SiO₂; 复合纳米粒子; 磁性复合微球

中图分类号: O482.54

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)02-0594-06

Fe₃O₄ 纳米颗粒性能优良, 具有磁导向性、超顺磁性以及表面可连接生化官能团。由于其独特的物理和化学性质使其在诸多领域具有广泛的应用前景, 如核磁共振成像、蛋白质分离、肿瘤靶向治疗、磁流体、磁粉无损检测、电极材料等。然而由于 Fe₃O₄ 纳米颗粒同时具有纳米效应和磁效应, 容易被氧化, 易团聚、化学稳定性差、表面羟基不足限制了其应用。二氧化硅具有良好的生物相容性和化学稳定性, 其表面丰富的 Si-OH 基团使其极易被修饰。在 Fe₃O₄ 纳米颗粒表面包覆 SiO₂, 可屏蔽磁偶极子的相互作用, Fe₃O₄@SiO₂ 核壳复合微球不仅具备 Fe₃O₄ 核与 SiO₂ 壳的综合性能, 还具有 Fe₃O₄ 核和 SiO₂ 壳单一物质不具备的独特性能^[1,2]。Fe₃O₄@SiO₂ 磁性复合微球在核磁共振成像、靶向药物载体、肿瘤磁致热疗、蛋白萃取、催化剂、重金属离子的去除等领域具有广阔的应用前景^[3-5]。

目前, 制备磁性复合微球的方法主要有溶胶-凝胶法、超声合成法、微乳液法和水热合成法。溶胶-凝胶法反应温度相对较低, 颗粒粒径分布较窄, 大多采用金属醇盐作为溶剂, 成本偏高, 而且合成时间较长。超声合成法与传统搅拌技术相比, 更容易实现介质均匀混合, 消除局部浓度不均, 提高反应速率, 形成的颗粒粒径比较细小。微乳液法实验装置简单、能耗低、容易操作, 所得纳米晶晶粒分布较窄。水热合成法所得纳米晶纯度高、晶粒发育完

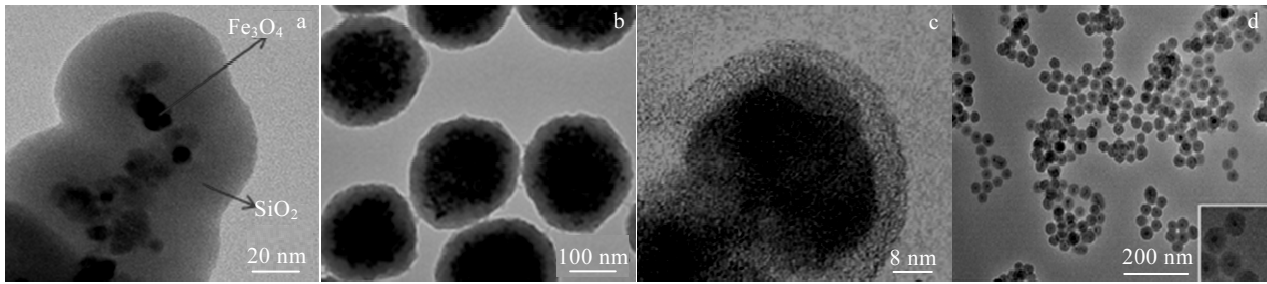
整、大小可控, 但其需要高温高压, 对反应设备要求比较高。使用溶胶凝胶法合成了 Fe₃O₄@SiO₂ 磁性复合纳米颗粒, 如图 1a 所示^[4], 其中 Fe₃O₄ 粒径大约为 10 nm, 饱和磁化强度为 80 A·m²/kg, SiO₂ 包覆层厚度不均匀, 复合粒子的饱和磁化强度约为 24.8 A·m²/kg。采用共沉淀法合成了 Fe₃O₄@SiO₂ 磁性复合纳米颗粒, 如图 1b 所示^[5], Fe₃O₄ 粒径为 180 nm, SiO₂ 包覆层厚度为 20 nm 左右, 复合粒子的饱和磁化强度为 14.7 A·m²/kg。刘云芳^[6]等采用改进的 stöber 法以 Fe₃O₄ 为核, 使用正硅酸乙酯 (TEOS) 为前驱体, 在乙醇/水溶液中, 通过氨水催化水解硅醇盐, 制得 Fe₃O₄@SiO₂ 复合磁性微球, 如图 1c 所示, 实验中所用的 Fe₃O₄ 饱和磁化强度为 67.3 A·m²/kg, 经 SiO₂ 包覆后磁性下降到 45.5 A·m²/kg。裴飞飞^[7]等首先利用热分解法制备出粒径为 8 nm 的 Fe₃O₄ 粒子, 再用反相微乳液法制得粒径约为 30 nm 的 Fe₃O₄@SiO₂ 复合纳米粒子, 如图 1d 所示。

本研究利用化学共沉淀法进行 Fe₃O₄ 纳米颗粒形核, 在 Fe₃O₄ 纳米颗粒长大的过程中加入表面活性剂油酸钠控制其尺寸, 然后加入正硅酸乙酯 (TEOS), 使其水解生成 SiO₂ 时以 Fe₃O₄ 为核进行长大, 通过控制和调整 Fe₃O₄ 长大时间生成 Fe₃O₄@SiO₂ 磁性纳米复合颗粒及亚微米级磁性复合微球并对其性能进行表征。

收稿日期: 2017-02-23

基金项目: 国家自然科学基金 (51274039)

作者简介: 张 乐, 女, 1990 年生, 硕士生, 北京科技大学新材料技术研究院粉末所, 北京 100083, 电话: 010-82377286, E-mail: 1242989486@qq.com

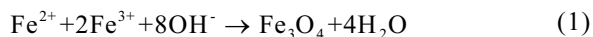
图 1 文献中 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合粒子的 TEM 照片Fig.1 TEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ composite particles in references [4-7]

1 实验

试剂: 七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 西陇化工股份有限公司), 三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司), 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 北京化工厂), 无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 分析纯, 北京化工厂), 油酸钠 ($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NaO}_2$, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司), 正硅酸四乙酯 (TEOS, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 去离子水。

仪器: FA1004N 型电子天平, 仪表恒温水浴锅, JJ-1A 精密定时电动搅拌器, KQ218 超声波清洗器、DHG-9240N 型电热鼓风干燥箱。

实验原理: 纳米颗粒的形成过程可分为 2 个阶段, 第 1 阶段是晶核的形成, 第 2 阶段是晶核的长大。首先利用化学共沉淀法制备 Fe_3O_4 纳米微粒, 为其形核提供条件。其原理为:



Fe_3O_4 形核后, 必伴随晶核的长大过程^[8]。晶核的长大主要受扩散传质及表面沉积过程的控制, 这 2 个过程的相对快慢直接影响晶核的长大速度。半径为 R 的 Fe_3O_4 颗粒, 设其表面有厚度为 h 的扩散层。 Fe_3O_4 表面及距离表面 h 处 Fe_3O_4 的浓度分别为 C_f 和 C_h 。根据菲克扩散定律可知, 通过半径为 R , 表面厚度为 h 的扩散层中 Fe_3O_4 组分的流量 W 为:

$$W = 4\pi DX^2 \frac{dC}{dX} \quad (2)$$

式(2)中, D 为扩散系数, C 为 X 处的 Fe_3O_4 组分的浓度。扩散稳定后, W 对 X 来说是常数, 则从 R 到 $R+h$ 对式 (2) 求积分, 可得:

$$W = 4\pi DR \frac{(R+h)(C_h - C_f)}{h} \quad (3)$$

如果表面发生的反应为简单的一级反应, 则

$$W = 4\pi kR^2 (C_f - C_s) \quad (4)$$

C_s 为 Fe_3O_4 颗粒的溶解度, k 为反应速率常数。联立式 (3) 和式 (4) 可得:

$$\frac{C_f - C_s}{C_h - C_f} = \frac{D}{kR} \left(1 + \frac{R}{h}\right) \quad (5)$$

当 $D \ll kR$ 时, 则为扩散生长机制, $C_f \approx C_s$, 式 (2) 可变为:

$$W = 4\pi DR \frac{(R+h)(C_h - C_s)}{h} \quad (6)$$

另一方面, 颗粒的生长速率 $\frac{dR}{dt}$ 与 W 的关系为:

$$W = \frac{4\pi R^2}{V_m} \frac{dR}{dt} \quad (7)$$

式中, V_m 为沉积相的摩尔体积, 联立 (6) 与式 (7) 可得:

$$\frac{dR}{dt} = DV_m \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{h}\right) (C_h - C_s) \quad (8)$$

如果 $D \gg kR$, 则为控制生长机制, $C_h \approx C_f$, 联立式 (4) 与式 (7) 可得:

$$\frac{dR}{dt} = kV_m (C_h - C_s) \quad (9)$$

综上所述, 无论是扩散生长机制还是反应生长机制^[9], 只要 Fe_3O_4 核有一定生长时间, 就可以形成尺寸分布很窄的 Fe_3O_4 纳米颗粒, 而且颗粒粒径与反应时间有密切关系, 控制生长时间可以使纳米级 Fe_3O_4 颗粒长大到亚微米级微粒。

实验方法: 量取 100 mL 去离子水置于 250 mL 的烧杯中, 水浴加热到 75 °C 时称取 3.246 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中, 待 Fe^{3+} 完全溶解后, 称取 2.224 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于该去离子水, 使 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 混合均匀, 随后快速加入氨水, 搅拌后加入 0.5 g 油酸钠作为表面修饰剂。继续搅拌 40 min 后, 分别称取 2 份各为 1 g 的 Fe_3O_4 胶体, 一份用乙醇和去离子水交替洗涤后放入真空干燥箱干燥, 样品标记为

S1; 另一份溶于 32 mL 去离子水, 超声 20 min 后与 160 mL 乙醇溶液混合, 搅拌均匀, 加入 12 mL 氨水, 然后加入 0.2 mL TEOS, 使 TEOS 水解生成 SiO₂, 并且 SiO₂ 以 Fe₃O₄ 为核长大, 室温搅拌 20 h 后磁铁分离, 并用乙醇和去离子水交替洗涤后放入真空干燥箱, 得到 Fe₃O₄@SiO₂ 磁性复合纳米颗粒, 得到的样品标记为 S2。同样的用料和方法再次试验, Fe²⁺与 Fe³⁺混合均匀后加入 NH₃·H₂O, 搅拌反应 50 min 后再加入 0.5 g 油酸钠, 延长 Fe₃O₄ 纳米颗粒的长大时间, 使其有足够时间长大, 然后用同样方法取出 1 g Fe₃O₄ 胶体后加入 TEOS, 室温搅拌反应 20 h, 磁铁分离, 乙醇和去离子水交替洗涤, 得到亚微米级 Fe₃O₄@SiO₂ 磁性复合微球, 记为 S3。采用 X 射线衍射 (XRD), 透射电子显微镜 (TEM), 能谱测试 (EDS), 红外光谱衍射 (FTIR) 和磁性检测 (VSM) 对制备的 S1, S2, S3 样品进行性能检测和分析。

2 结果与讨论

2.1 Fe₃O₄ 纳米颗粒、Fe₃O₄@SiO₂ 复合纳米颗粒和亚微米级 Fe₃O₄@SiO₂ 复合微球的 XRD 分析

图 2 为 Fe₃O₄ 纳米颗粒、Fe₃O₄@SiO₂ 复合纳米颗粒和亚微米级 Fe₃O₄@SiO₂ 复合微球的 XRD 图谱。从图 2 可看出, S1, S2, S3 均在 (220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440) 晶面出现尖锐峰形, 这些特征峰对应的 2θ 分别为 30.1°、35.5°、43.4°、53.7°、57.0°和 62.8°, 与标准 X 射线衍射标准卡对比^[10], 得知该 Fe₃O₄ 纳米粒子为面心立方反尖晶石结构, 峰形尖锐说明 Fe₃O₄ 纳米粒子结晶完整。S2、S3 在 2θ 为 23°附近均出现 1 个比较明显的“馒头峰”^[11], 这是非晶态的 SiO₂ 的特征衍射峰。通过对比图 2 中的 S1、S2、S3 这 3 条谱线, 可以得知 SiO₂ 包覆在 Fe₃O₄ 表面, 且经过包覆的 Fe₃O₄ 纳米粒子结构没有发生变化。

2.2 Fe₃O₄ 纳米颗粒、Fe₃O₄@SiO₂ 复合纳米颗粒和亚微米级 Fe₃O₄@SiO₂ 复合微球的形貌及能谱分析

图 3a, 3b 分别为加入油酸钠表面修饰剂生成单独的 Fe₃O₄ 纳米粒子及利用 TEOS 在该 Fe₃O₄ 纳米粒子表面水解生成 Fe₃O₄@SiO₂ 磁性复合粒子的透射电镜照片。从图 3a 中可以看出, 生成的 Fe₃O₄ 形状比较规则, 粒径均匀, 且粒径在 15 nm 左右。由图 3b 可以看出, 加入 TEOS 水解后 SiO₂ 呈团絮状分布在 Fe₃O₄ 表面, 从右上角局部放大图可以看出, Fe₃O₄ 表面有一薄层 SiO₂, 包覆层厚度在 2 nm 左右。图 3c 为加入氨水 50 min 后先使 Fe₃O₄ 纳米颗粒有足够时间长大, 然后再加入表面修饰剂油酸钠, 最后加入 TEOS 水解生成亚微米级

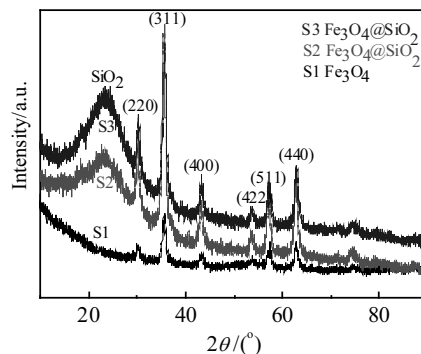


图 2 Fe₃O₄ 纳米颗粒 (S1)、Fe₃O₄@SiO₂ 复合纳米颗粒 (S2) 及亚微米级 Fe₃O₄@SiO₂ 复合微球 (S3) 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Fe₃O₄ nanoparticles (S1), Fe₃O₄@SiO₂ composite nanoparticles (S2), and Fe₃O₄@SiO₂ composite microspheres (S3)

Fe₃O₄@SiO₂ 磁性复合微球的透射电镜照片。从图 3c 可以看出, Fe₃O₄ 纳米颗粒已经长大到 250 nm 左右, SiO₂ 包覆层厚度在 35 nm 左右, 复合微球的粒径在 300 nm 左右。这一结果表明, Fe₃O₄ 纳米微球只要有足够的生长时间, 就可以形核长大。从侧面也反映出油酸钠起到了非常有效的表面隔绝和保护作用。图 4 为 S1、S2、S3 对应的能谱测试结果。进一步分析这些微球的成分, 各组分对应的含量列入表 1。通过图 4 和表 1 可知, S2 和 S3 中 Si 含量都有很大程度的提高, 进一步表明 Fe₃O₄ 表面包覆有 SiO₂^[12,13]。

2.3 Fe₃O₄ 纳米颗粒、Fe₃O₄@SiO₂ 复合纳米颗粒和亚微米级 Fe₃O₄@SiO₂ 复合微球红外光谱分析

图 5 为 Fe₃O₄ 纳米颗粒、Fe₃O₄@SiO₂ 复合纳米颗粒及 Fe₃O₄@SiO₂ 复合微球的红外光谱。通过标准峰对比, 可知 3 条谱线中 575 cm⁻¹ 处出现的吸收峰为 Fe-O 键振动^[14]。S1 谱线在 2922 和 2852 cm⁻¹ 处出现的振动峰对应油酸钠中 -CH₂ 和 -CH₃^[15], 1404 cm⁻¹ 处的峰为 COO-Fe 的吸收峰^[16]。说明羧基和 Fe₃O₄ 的羟基发生酯化反应, 这也进一步说明油酸钠与 Fe₃O₄ 表面发生化学键合反应起到表面修饰作用。这 3 个吸收峰在 S2 谱线和 S3 谱线中均没有, 从侧面也反映出 Fe₃O₄ 粒子被 SiO₂ 包覆。在 S2 和 S3 谱线中, 3124 和 1621 cm⁻¹ 处均为 O-H 的振动吸收峰^[17-19], 1091 cm⁻¹ 处的峰是由 Si-O-Si 的不对称伸缩振动引起的, 950 和 799 cm⁻¹ 处的峰分别为 Si-OH 和 Si-O 的振动引起, 表明 Fe₃O₄ 的确被 SiO₂ 包覆^[20]。

2.4 Fe₃O₄ 纳米颗粒、Fe₃O₄@SiO₂ 复合纳米颗粒和亚微米级 Fe₃O₄@SiO₂ 复合微球水溶液宏观图

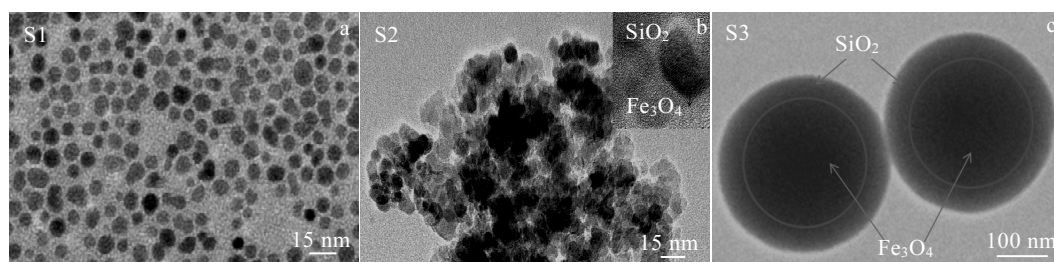


图 3 Fe_3O_4 纳米颗粒 (S1)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合纳米颗粒 (S2) 及亚微米级 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合微球 (S3) 的透射电镜照片

Fig.3 TEM images of Fe_3O_4 nanoparticles (S1) (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ composite nanoparticles (S2) (b), and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ composite microspheres (S3) (c)

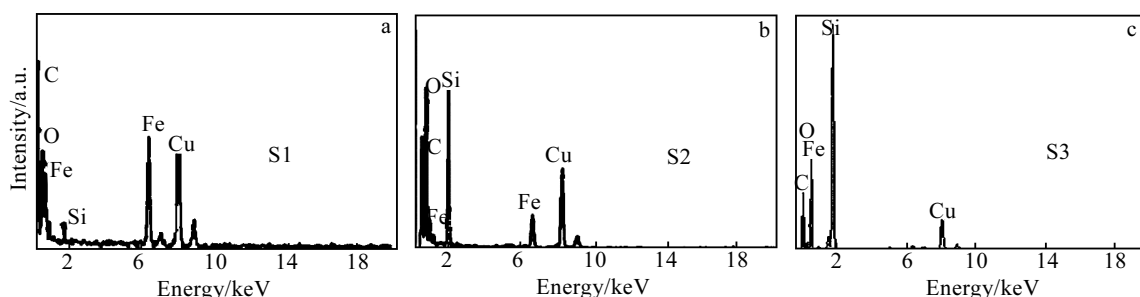


图 4 Fe_3O_4 纳米颗粒 (S1)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合纳米颗粒 (S2) 及亚微米级 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合微球(S3)的 EDS 分析结果

Fig.4 EDS analysis results of Fe_3O_4 nanoparticles (S1) (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ composite nanoparticles (S2) (b), and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ composite microspheres (S3) (c)

表 1 Fe_3O_4 纳米颗粒 (S1)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合纳米颗粒 (S2) 及亚微米级 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合微球 (S3) EDS 元素含量

Table 1 EDS elements contents of Fe_3O_4 nanoparticles (S1), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ composite nanoparticles (S2), and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ composite microspheres (S3)

Element	$\omega/\%$			at/%		
	S1	S2	S3	S1	S2	S3
C	51.80	32.90	30.20	71.40	46.80	44.60
O	18.70	33.30	36.00	19.40	35.60	37.30
Si	1.40	23.60	21.20	0.80	14.40	13.50
Fe	28.10	10.20	12.60	8.40	3.10	4.60

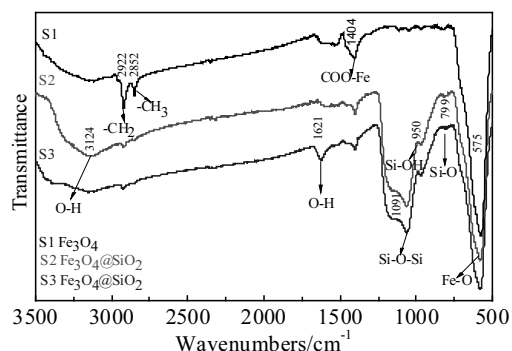


图 5 样品的红外光谱

Fig.5 FTIR spectrum of samples

图 6 为 Fe_3O_4 纳米颗粒水溶液 (S1)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合纳米颗粒水溶液 (S2) 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合微球水溶液 (S3) 宏观图。图 6a 为均匀的水溶液。可知三者在水中都有良好的分散性, S1 为纯黑色, S2、S3 呈现红棕色。这是由于 Fe_3O_4 表面包覆有 SiO_2 所致。图 6b 为磁铁吸引时, 三者的水溶液都在很短时间变澄清。说明在水溶液中, 3 种粒子都具有一定的磁性。S1 在瞬间就会变澄清, S2 和 S3 变澄清时间比 S1 稍长一点。说明 S1 粒子的磁性比 S2、S3 大。图 6c 和图 6 分别为静置 1 h 和 2 h 的水溶液。可以看出, 静置后 S1、S2、S3 水溶液都会出现沉降。刚开始 S3 水溶液的沉降速度比较快, 这是由于 S3 为亚微米级粒子。但是 2 h 后, S1、S2 的水溶液几乎变澄清, S3 的水溶液依旧和静置 1 h 效果相似。随后观察发现, 即使静置 24 h 或者更长时间, S3 水溶液依旧保持浑浊, 说明 S3 水溶液具有更好的分散性。这是由于 SiO_2 表面的官能团既亲水又亲油, 在溶液中充当了稳定剂的作用。

2.5 Fe_3O_4 纳米颗粒、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合纳米颗粒和亚微米级 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合微球的磁性能分析

采用 LDJ9600 型振动样品磁强计 (VSM) 测量纳

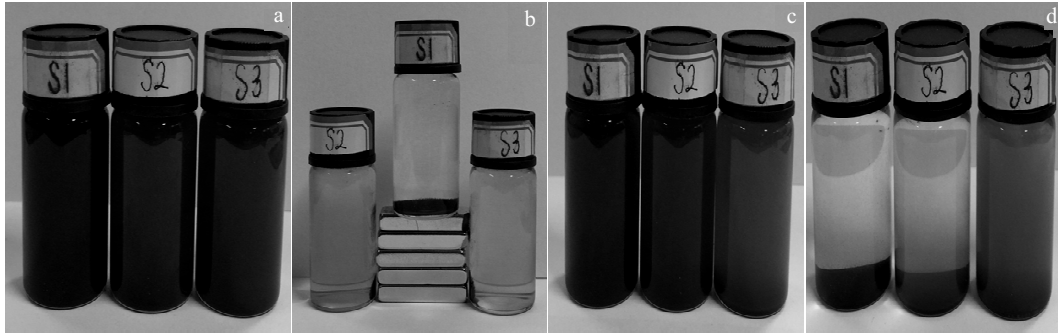


图 6 样品水溶液宏观图

Fig.6 Macrographs of samples: (a) magnetic solution, (b) under external magnetic field, (c) stillness after 1 h, and (d) stillness after 2 h

米级 Fe_3O_4 单体, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合纳米颗粒及亚微米级 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合微球的磁性能, 结果如图 7 所示, 左上角为对应的磁性局部放大图。表 2 为这些粒子对应的剩磁及矫顽力。从图 7 可以看出, Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合纳米颗粒饱和磁化强度分别为 79.95 和 $34.85 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 。由于 Fe_3O_4 表面包覆 SiO_2 , 所以复合纳米粒子的磁性显著降低。亚微米级 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合微球的饱和磁化强度为 $61.51 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, 其磁性较纳米级复合粒子有很大程度的增强。通过局部放大图和表 2 数据分析可以得知, 亚微米级 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合微球的矫顽力和剩磁都有很大提高, 其中 Fe_3O_4 纳米颗粒对应的剩磁和矫顽力分别为 $1.73 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 和 1083 A/m , 包覆 SiO_2 后 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米复合颗粒的剩磁减小为 $1.05 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, 矫顽力减小为 755 A/m , 而亚微米级的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 磁性复合微球剩磁为 $3.07 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, 矫顽力为 2002 A/m , 亚微米级的剩磁和矫顽力都有很大程度的提高^[21,22]。

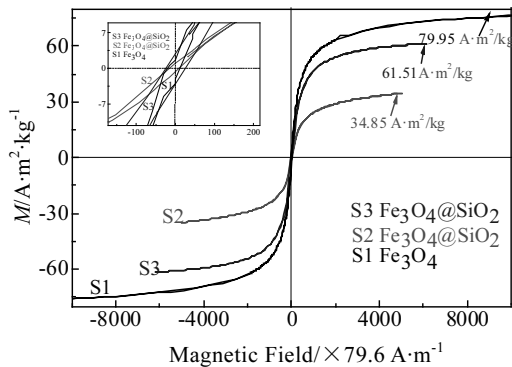


图 7 样品磁性能分析图

Fig.7 Magnetic curves of samples

表 2 Fe_3O_4 纳米颗粒 (S1)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合纳米颗粒 (S2) 及亚微米级 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合微球 (S3) 磁性能

Table 2 Magnetic property of Fe_3O_4 nanoparticles (S1), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ composite nanoparticles (S2), and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ composite microspheres (S3)

Sample	Saturation magnetization/ $\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$	Residual magnetism/ $\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$	Coercivity force/ $\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$
S1	79.95	1.73	1083
S2	34.85	1.05	755
S3	61.51	3.07	2002

3 结论

1) 通过化学共沉淀法及 stöber 水解法可以制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米复合粒子及亚微米级 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 磁性复合微球。

2) 纳米复合粒子的 Fe_3O_4 粒径为 15 nm 左右, 包覆层厚度为 2 nm ; 亚微米级复合微球的 Fe_3O_4 粒径为 250 nm 左右, 包覆层厚度为 35 nm 。

3) Fe_3O_4 纳米颗粒和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米复合粒子的饱和磁化强度分别为 79.95 、 $34.85 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, 而亚微米级 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合微球的饱和磁化强度为 $61.51 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, 其剩磁和矫顽力相比其它两种微粒明显增大。

参考文献 References

[1] Zhang Wangxi(张旺喜), Li Hengtao(李恒涛), Lv Hang(吕行) et al. *China Powder Science and Technology*(中国粉体技术)[J], 2015, 21(5): 1008

[2] Tu Lijun(涂丽君), Song Pingxin(宋平新), Song Xiaohui(宋小会) et al. *Journal of Synthetic Crystals* (人工晶体学报)[J], 2015, 44(4): 1025

[3] Wang Zhonghui(王忠辉), Fan Haojun(范浩军), Shi Bi(石壁). *Leather Science and Engineering*(皮革科学与工程)[J], 2014, 24(3): 23

- [4] Wang Jun(王 军), Zhang Baolin(张宝林), Yang Gao(杨 高). *Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2015, 30(1): 53
- [5] Fu Xiaoyi, Liu Jingjing, He Xinhua. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*[J], 2014, 453(3): 101
- [6] Lin Yunfang(刘云芳), Ren Sen(任 森), Wu Riliang(吴日良) et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*[J], 2015, 31(12): 2373
- [7] Pei Feifei(裴飞飞), Yin Jianbo(尹剑波), Zhao Xiaopeng(赵晓鹏). *Science and Technology Review(科学导报)*[J], 2014, 28(6): 4
- [8] Bai Xuelian(白雪莲), Du Jiyan(都基焱), Wu Bin(吴 斌) et al. *Materials Review(材料导报)*[J], 2011, 25(1): 777
- [9] Chen Yongchong(陈永翀), Qi Lu(其 鲁), Zhang Yonggang(张永刚) et al. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis(北京大学学报)*[J], 2006, 42(2): 168
- [10] Venkateswarlu S, Kumar B N, Prasad C H et al. *Physica B: Condensed Matter*[J], 2014, 453(3): 67
- [11] Mohamed Abbas, Parvatheeswara R B, Nazrul I M. et al. *Ceramics International*[J], 2014, 40(6): 1379
- [12] Wang Yingsai(王颖赛), Cui Bin(崔 斌), Peng Hongxia(彭红霞) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2014, 43(5): 1187
- [13] Wu Wei(吴 伟), He Quanguo(贺全国), Hu Rong(胡 蓉). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2007, 36(S3): 238
- [14] Wang Bing(王 冰), Zhang Feng(张 锋), Qiu Jianhua(丘建华) et al. *Acta Chimica Sinica(化学学报)*[J], 2009, 67(11): 1211
- [15] Wang Yongliang(王永亮), Li Baoqiang(李保强), Feng Yujie(冯玉杰) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2013, 42(S1A): 226
- [16] Hong Yong(洪 勇), Shi Hongbing(史红兵), Liu Jie(刘 杰) et al. *Shandong Chemical Industry(山东化工)*[J], 2015, 24(7): 16
- [17] Shao Yi(邵 义), Liu Pinghu(刘平虎), Zhao Mengqi(赵梦琪). *China Ceramic Industry(中国陶瓷工业)*[J], 2015, 22(1): 1
- [18] Li Guangzhu, Liu Miao, Zhang Zhuqing et al. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2014, 424(2): 124
- [19] Bashiyu Kayode Sodipo, Azlan Abdul Aziz. *Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2015, 23(2): 354
- [20] Wan Jiaqi(万家齐), Chen Kezheng(陈克正), Wang Shuxian(王书宪). *Chinese Scientific and Technical Theses(中国科技论文)*[J], 2015, 10(12): 1415
- [21] Zhang Lisong, Wang Gongzheng, Mo Runyang et al. *Acta Photonica Sinica*[J], 2014, 22(9): 12
- [22] Yin Xibing, Shen Xiaodong, Cui Sheng et al. *Nanotechnology and Precision Engineering*[J], 2010, 10(6): 521

Synthesis and Characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ Magnetic Composite Microspheres

Zhang Le, Shao Huiping, Zheng Hang, Ren Xiangyuan

(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Fe_3O_4 particles were prepared by a chemical co-precipitation method. Sodium ligands were added when Fe_3O_4 nucleus grew. Then, TEOS was added to prepare $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ composite nanoparticles and magnetic microspheres. The properties of the Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ composite nanoparticles and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ composite microspheres were tested by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The magnetic properties were studied by vibrating sample magnetometer (VSM). The result shows that the maximum saturation magnetization of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ microspheres ($61.51 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$) is lower than that of the Fe_3O_4 powder ($79.95 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$), but obviously higher than that of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles ($34.85 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$). The residual magnetism of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ composite nanoparticles and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ composite microspheres are 1.73, 1.05 and $3.07 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, respectively and the coercivity force are 1083, 755 and 2002 A/m , respectively, indicating the residual magnetism and coercivity force of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ microspheres are significantly enhanced.

Key words: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$; composite nanoparticles; magnetic composite microspheres

Corresponding author: Shao Huiping, Associate Professor, Institute for Advanced Materials & Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-82377286, E-mail: shaohp@ustb.edu.cn