

Synthesis and Adsorbability of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

Xi Li, Kun Huang, Lan-ying Zhang, Wen-jing Xu

Department of Chemistry, School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan, China

Email: lixi682004@yahoo.com.cn

Abstract: Fe_3O_4 was prepared by co-precipitation method with surfactants, in order to improve its stability and solubility in water. The nanometer $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ was synthesized based on the deposition of tetraethoxysilane in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$. The products were characterized by XRD, FT-IR, TEM and VSM. The investigation demonstrated that the size was 100 nm, M_s was 1.64 emu/g for $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Adsorption of dye on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ was also studied, and the maximum adsorption capacity was 6.9 ug/mg.

Keywords: iron oxide; coating; magnetism; adsorbability

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合粒子制备及其吸附性能研究

李曦, 黄坤, 张兰英, 许雯靓

武汉理工大学理学院应用化学系, 武汉, 中国, 430070

Email: lixi682004@yahoo.com.cn

摘 要: 本文采用共沉淀法制备 Fe_3O_4 纳米粒子, 在反应过程中加入表面活性剂, 提高粒子的稳定性和水溶性。将生成的 Fe_3O_4 加入到硅酸乙酯 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ 混合溶液中, 水解得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合微球。通过 X 射线衍射 (XRD)、傅里叶红外光谱 (FT-IR)、透射电子显微镜 (TEM)、振动样品磁强计 (VSM) 对粒子的晶型、形貌、尺寸、磁强度进行测试, 结果表明得到的粒子大小均匀, 尺寸为 100 nm 左右, 磁饱和强度为 1.64 emu/g, 外层 SiO_2 具有介孔结构, 并通过吸附实验, 表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 对亚甲基蓝染料分子有良好吸附性能, 吸附量达到 6.9 ug/mg。

关键词: 四氧化三铁; 包覆; 磁性; 吸附性能

1 引言

近些年, 由于超顺磁性材料展现出广泛的应用前景, 因而引起了众多学者的研究兴趣。磁性材料在物理、化学、材料等方面应用广泛, 例如磁性存储、能量转化器、传感器设计等。除此之外, 超顺磁性 Fe_3O_4 因其优异的表面性能, 适用于生物医学上的多种应用, 例如, MRI 造影增强剂、组织修复、免疫检测、磁热疗、药物输运、细胞分离等^[1-3]。特别对于生物应用而言, 需要磁性粒子具有尺寸小、分布窄、高磁强度的特点, 而且要求粒子毒性低、生物相容性好。为了提高粒子性能, 通常采取包覆手段进行修饰, 改性后的粒子可以在外场引导下输送药物、蛋白质、抗体和生物分子至组织、器官或病灶^[4]。

Fe_3O_4 在酸性环境中极不稳定, 易失去原有的磁性^[5]。在各种包覆改性物质中, 既有二氧化硅^[6]、金^[7]、钆^[8]等无机材料, 也有天然高分子、聚合物等有机材料^[9]。二氧化硅作为常见物质, 包覆 Fe_3O_4 形成核-壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合粒子, 可以很好地保护 Fe_3O_4 。

同时 SiO_2 表面带有负电, 通过静电作用可以增强粒子在溶液中的分散性, 而且表面丰富的 Si-OH 基团也有利于粒子的进一步修饰^[10]。

本文中制备得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合粒子, 通过研究表明粒子具有顺磁性能, 表面为介孔结构, 因而可以作为吸附剂除去水中的染料分子, 并通过外磁场达到分离和回收的目的。

2 实验部分

2.1 水溶性 Fe_3O_4 的制备

称取 4.05g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2.78g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 放入 250mL 三口烧瓶中, 通入 N_2 , 加入 50ml 去氧蒸馏水, 搅拌 5min, 然后迅速加入 15mL 氨水 (2.5wt%), 继续搅拌 30min, 加入柠檬酸 (CA) 0.3g, 然后升温至 85°C, 熟化 2h。产物用蒸馏水和乙醇洗涤, 干燥备用。

2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合粒子的制备

称取 0.5g 制备的 Fe_3O_4 , 放入到 100ml 三口烧瓶中, 然后加入 40mL 乙醇, 10mL 去离子水, 3mL 氨

水 (2.5wt%), 0.3g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 超声 5min, 最后加入 1mL 硅酸乙酯 (TEOS), 室温下搅拌 4h。将得到的产物用水和乙醇洗涤后, 重新分散到 100ml 乙醇中, 78°C 回流 6h, 分离得到固体, 用水和丙酮洗涤三次, 得到最终产物, 干燥备用。

2.3 亚甲基蓝吸附测试

配置 10mg/L 的亚甲基蓝标准溶液, 用来稀释备用。量取 100ml 2mg/L 的亚甲基蓝溶液, 置入 250ml 三口烧瓶中, 称取制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 20mg 转入烧瓶中, 机械搅拌, 不同时间取样, 磁分离固体后, 取清液测定 664nm 处吸光度, 计算去除率和吸附量。

3 结果分析

3.1 XRD 测试

图 1 为所合成 Fe_3O_4 的 X 射线粉末衍射图样。从图中发现: 样品在 $2\theta=18.34^\circ$ 、 30.24° 、 35.56° 、 43.02° 、 53.56° 、 57.20° 、 62.62° 处有明显衍射峰, 分别对应立方型 Fe_3O_4 (111) (220) (311) (400) (422) (511) 和 (440) 晶面, 主要衍射峰和 Fe_3O_4 的标准图谱 (JCPDS No: 19-0629) 基本一致。

3.2 FT-IR 测试

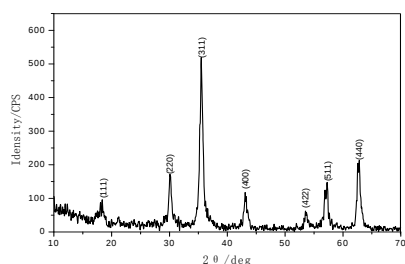


Figure 1.XRD patterns of Fe_3O_4

图 1 Fe_3O_4 的 X 射线粉末衍射花样

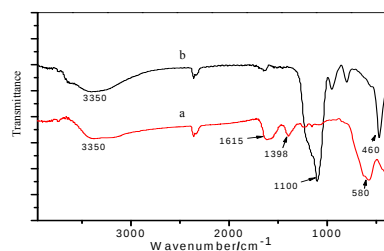


Figure 2.The FT-IR spectra of (a)CA- Fe_3O_4 and (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

图 2 (a)CA- Fe_3O_4 和 (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 红外光谱

从图 2 中可以看到, CA- Fe_3O_4 粒子在 1615 cm^{-1} 、 1395 cm^{-1} 处有特征的峰, 此为柠檬酸 COOH-中羧基的对称伸缩振动和非对称伸缩振动峰; 在 580 cm^{-1} 为 Fe-O 键的伸缩振动带, 此为 Fe_3O_4 粒子的特吸收征峰; 由于 Fe_3O_4 有水溶性, 所以水分子中的 -OH 和 Fe_3O_4 表面的 Fe 可能发生配位络合作用, 使得在 3350 cm^{-1} 处出现了 -OH 和氢键的宽吸收峰。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合粒子中的 Fe_3O_4 基本吸收峰与 CA- Fe_3O_4 的吸收峰大致相同, 但是在波数 1100 cm^{-1} 出现最大吸收峰, 此为 Si-O-Si 的伸缩振动峰, 并且由于表面修饰的原因, 使得原来 580 cm^{-1} Fe-O 峰移至 460 cm^{-1} , 经分析比较可以认为 Fe_3O_4 被 SiO_2 包裹。

3.3 VSM 测试

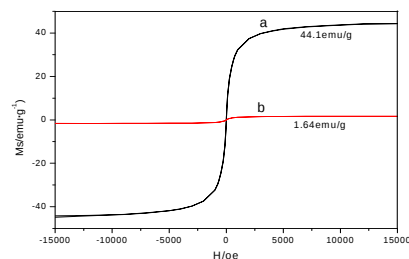
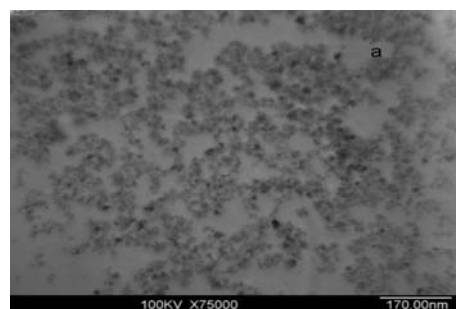


Figure 3 The magnified hysteresis loops of (a)CA- Fe_3O_4 and (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ at 300 K

图 3 (a)CA- Fe_3O_4 和 (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 磁滞回线 (300K)

从图 3 中看出, 所合成 CA- Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的磁滞回线均为一条闭合曲线, 剩磁、矫顽力为零, 具有超顺磁性。CA 包覆的 Fe_3O_4 纳米粒子饱和磁化强度为 44.1 emu/g , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合粒子磁化强度为 1.64 emu/g 。与 Fe_3O_4 粒子相比, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合粒子饱和磁化强度下降较大, 但 SiO_2 包埋并不影响其顺磁性。

3.4 TEM 分析



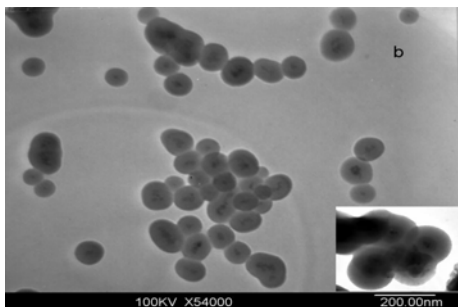


Figure 4 TEM images of (a) CA- Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ (inset shows magnification of the same sample)

图 4 (a)CA- Fe_3O_4 和(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 的透射电镜图(插图为放大图片)

从图 4 a 中看到, CA- Fe_3O_4 纳米粒子分散较好、粒径分布均匀、粒径大小 15nm 左右。从图 4 b 可以看到, 复合粒子呈规则球状, 中间深色部分为 Fe_3O_4 , 外围浅色部分为 SiO_2 , 粒子分散均为, 粒径大小为 100 nm, 通过 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 放大图片可以观察到, 粒子最外层存在孔道。这是因为使用长链 CTAB 作为模板剂, 从而导致包覆过程中在粒子外层形成介孔结构。

3.5 吸附能力分析

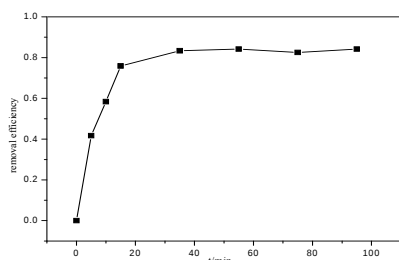


Figure 5 Removal efficiency relative to time curve of methylene blue on $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$

图 5 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 对亚甲基蓝溶液去除率-时间曲线

通过图 5 看到, $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 对亚甲基蓝的吸附是相当迅速的过程, 在 40min 内便达到吸附平衡。这是由于粒子外层为多孔结构, 有利于物理吸附的进行, 同时亚甲基蓝分子中具有 $-\text{NH}_2$, 可以与粒子表面的 $\text{Si}-\text{OH}$ 形成氢键, 所以同时存在化学吸附。达到吸附平衡时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 复合粒子对亚甲基蓝去除率为 83.3%, 吸附量达 6.9ug/mg。

4 结论

(1) 使用共沉淀法制备出水溶性的 Fe_3O_4 粒子, 并且通过 TEOS 水解将 Fe_3O_4 包覆上 SiO_2 , 得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 复合粒子。

(2) 制备的 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 都具有顺磁性, 磁饱和强度分别为 44.1、1.68emu/g。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 表面具有介孔结构。

(3) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 对亚甲基蓝染料分子有很高的吸附能力, 达到平衡时, 去除率为 83.3%, 吸附量为 6.9 ug/mg。

References (参考文献)

- [1] Love J C, Estroff L A, [J]Chen.Rev.2005, 105, 1103-1170
- [2] Penn S G, He L, et al, [J]Curr Opin Chem Biol.2003,7, 609-615
- [3] Chourpa I, Douziech-Eyrolles L, et al.[J]Analyst 2005, 130(10),1389-1397
- [4] Gupta A K, Gupta M. [J] Biomaterials 2005, 26(18), 3991-3999
- [5] Deng Y H, Wang C C, Hu J H,et al. [J]Colloids Surf.A 2005,262,87-93
- [6] Zhang C, Wangler B,Morgenstern, et al. [J]Langmuir 2007, 23(3),1424-1431.
- [7] Chen M, Yamamuro S, et al.[J]Appl Phys, 2003,93, 7548-7558
- [8] Morawski A M, Winter P M, et al.[J]Magn Reson. Med. 2004,51,476-488
- [9] Zhang Y, Kohler N, Zhang M. [J]Biomaterials 2002, 23, 1547-1557
- [10] Morel A L, Nikitenko S I, et al.[J]ACS Nano 2008, 2, 847-856