

# 含锰铁氧化物磁性中空微球的制备与性能表征

张晓俊<sup>1</sup>, 陈建定<sup>1</sup>, 宣绍峰<sup>1</sup>, 马新胜<sup>1</sup>, 黄广建<sup>2</sup>

(1. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237; 2. 复旦大学附属华山医院, 上海 200040)

**摘要:** 用沉积表面反应法制备了以聚苯乙烯为核、Mn-Fe 氧化物为壳的磁性核-壳微球。考察了锰含量对核-壳球磁性的影响, 分别采用烧结法和溶剂萃取法去除核-壳球内的聚苯乙烯以制取中空微球。讨论了烧结温度与所形成的中空微球比表面积的关系, 考察了溶剂萃取法去除聚苯乙烯的效果, 比较了两者所形成的中空微球的性能。结果表明, 烧结法所得微球性能优于溶剂萃取法所得微球。探讨了烧结法形成中空磁性球的最佳条件, 在 400℃ 下煅烧核-壳微球可以得到饱和磁化强度为 68.66 emu/g、比表面积为 27.8438 m<sup>2</sup>/g 的含锰铁氧化物磁性中空微球。

**关键词:** 锰铁氧化物; 磁性能; 核-壳微球; 中空微球

**中图分类号:** TB332      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2008)01-0177-05

## 1 前言

近年来, 随着纳米技术的发展, 人们对各种纳米磁性材料的制备及研究产生了很大的兴趣。纳米磁性颗粒可作为磁性介质与各种载体材料结合, 制成如磁性微球、磁性微囊、磁性脂质体、磁性微乳等各种磁性材料。磁性材料因具有磁响应性而在生物、医药领域有着广泛的应用前景<sup>[1,2]</sup>, 如细胞分离、固定化酶、免疫诊断及肿瘤靶向治疗、DNA 分离及核酸杂交等均需用到磁性材料。磁性中空微球由于具有较大的比表面积且具有一定的磁性, 可以作为靶向药物载体材料, 借助磁场使具有磁响应的载药粒子聚集在靶部位, 提高靶部位药物的浓度, 降低药物对正常组织的毒副作用。

目前研究较多的磁性物质是 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[3]</sup>, 但 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的缺点是易被氧化而发生晶型转变, 形成非磁性的 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[4-6]</sup>, 因其是由 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 组成的, Fe<sup>2+</sup> 很容易被氧化成 Fe<sup>3+</sup>, 从而使 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 失去磁性。针对以上问题, 本研究加入重金属 Mn 代替 Fe<sup>2+</sup>, 这样产生的磁性物质不易被氧化, 并通过沉积及高温烧结反应制成中空的含锰铁氧化物磁性微球, 这种制备方法还未见报道。磁性中空微球的制备一般分为两步, 第一步是制备以聚合物为内核、磁性氧化物为壳的核-壳结构微球, 第二步是用一定的方法将内核聚合物除去, 以形成中空微球。在聚合物内核表面包覆磁性微粒的方法主要有层-层组装(Layer-by-layer)法和沉积表面反应法两种。Bizdoaca 等<sup>[7]</sup> 和杨晓玲等<sup>[8]</sup> 曾用层-层组装法成功地制备了以聚合物为核的磁性微球, 但该方法繁琐且对溶液纯度要求比较苛刻, 不利于大规模生产。本工作则采用沉积表面反应法制备核-壳球, 首先将散在溶液中的带电荷的离

子吸附到带相反电荷的聚合物微球周围, 然后在聚合物表面利用这些离子进行反应, 生成磁性粒子以获得包覆, 该方法具有制备工艺简单、成本较低的特点。

## 2 实验

### 2.1 试剂与材料

FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 六亚甲基四胺(Hexamethylene Tetramine, HMTA)、乙二醇(Ethylene Glycol, EG)均为分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司。

单分散 P(St-MMA-AA)(聚苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸, Styrene-Methyl Methacrylate-Acrylic Acid)微球乳液参照文献<sup>[9]</sup>方法制备。在三口烧瓶中将一定质量的引发剂过硫酸铵和缓冲剂碳酸氢铵溶于 120 mL 水中, 加入 25 mL St/MMA/AA(体积比为 90/5/5)混合溶液, 在 70℃ 氮气保护下加热搅拌 9 h。得到的乳液由 P(St-MMA-AA)微球和水组成, 其中 P(St-MMA-AA)含量为 16%(w)。P(St-MMA-AA)为表面带羧基、粒径 140 nm 的单分散微球。

### 2.2 含锰磁性核-壳微球的制备

将 P(St-MMA-AA)微球乳液稀释至 2 g/L 后, 置入 2 L 的三口烧瓶中, 加入 EG 300 mL 搅拌均匀; 将 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 与 MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 混合配成一定浓度(配比见表 1)的溶液, 再加入到三口烧瓶中, 最后加入六亚甲基四胺 177 mmol, 在 80℃ 下搅拌 3 h。将所得的产物用离心机(转速 4000 r/min)离心, 倒去上层液体, 再加水离心, 反复操作 3 次, 最终得到包覆的具有核-壳结构的微球。

收稿日期: 2007-04-16, 修回日期: 2007-06-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 30471682); 上海市科委人才培养计划基金资助项目(编号: 06XD14210)

作者简介: 张晓俊(1982-), 女, 上海市人, 硕士研究生, 材料学专业; 陈建定, 通讯联系人, E-mail: jian dingchen@ecust.edu.cn.

表 1 Mn-Fe 氧化物核-壳磁性微球合成配方  
Table 1 Prescriptions for synthesis of core-shell Mn-Fe oxide magnetic microspheres

Sample	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (mmol)	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (mmol)
1	3.0	30.0
2	5.5	27.5
3	7.6	25.4
4	9.4	23.6
5	11.0	22.0

### 2.3 中空磁性微球的制备

(1) 烧结法. 将上述样品分别置于管式炉内在氮气保护下于 200~600 °C 烧结 3 h, 得到磁性中空微球.

(2) 溶剂萃取法. 将 5<sup>#</sup>样品用索氏萃取法在二氯甲烷中萃取 72 h, 以去除内核聚合物, 然后将样品取出, 在 80 °C 下烘干, 得到磁性中空微球.

### 2.4 微球分析与表征

采用透射电子显微镜(JEM-1200EX II 型, 日本 JEOL 公司)观察核-壳磁性微球和中空磁性微球的大小及形貌, 采用 X 射线衍射分析仪(D/max 2550VB/PC 型, 日本 Rigaku 公司)分析磁性粒子的晶型, 采用振动样品磁强计(HH-15 型, 南京大学仪器厂)对核-壳微球和中空磁性微球样品进行比饱和磁化强度、比剩余磁化强度、

矫顽力等磁性能测试, 采用比表面积孔隙分析仪(Tristar 3000 型, 美国麦克公司)对核-壳微球和中空磁性微球样品进行比表面积和孔体积测试, 采用热失重分析天平(WRT-2 型, 上海天平仪器厂)测定核-壳微球的失重情况.

## 3 结果与讨论

### 3.1 沉积表面反应法制备核-壳微球的原理

用沉积表面反应法制备核-壳结构微球, 首先必须制备粒径均一、性能稳定、表面带有负电荷的单分散 PS(Polystyrene, 聚苯乙烯)微球, 然后加入金属盐溶液(铁盐和锰盐的混合溶液). 由于金属离子表面带有正电荷, 所以当它进入表面带有负电荷的 PS 体系后, 金属离子会吸附到 PS 周围, 在沉淀剂环境中, 金属离子在 OH<sup>-</sup> 离子的作用下可形成前驱体, 如 Mn(OH)<sub>2</sub> 和 Fe(OH)<sub>3</sub>. 经过一定温度和时间, 在 PS 微球表面反应生成的前驱体 Mn(OH)<sub>2</sub> 和 Fe(OH)<sub>3</sub> 转化为具有磁性的复合包覆层, 由此得到的核-壳结构微球用高温烧结或溶剂萃取的方法进行处理, 除去聚合物核, 即得到具有中空结构的磁性微球. 制备过程如图 1 所示.

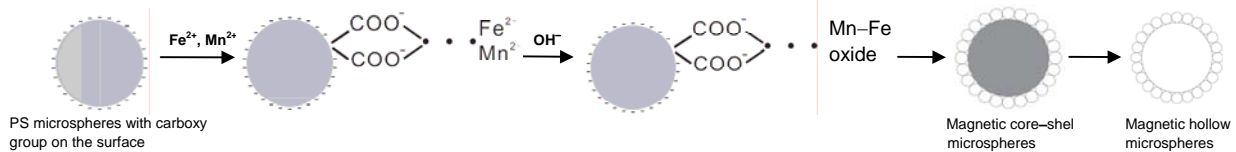
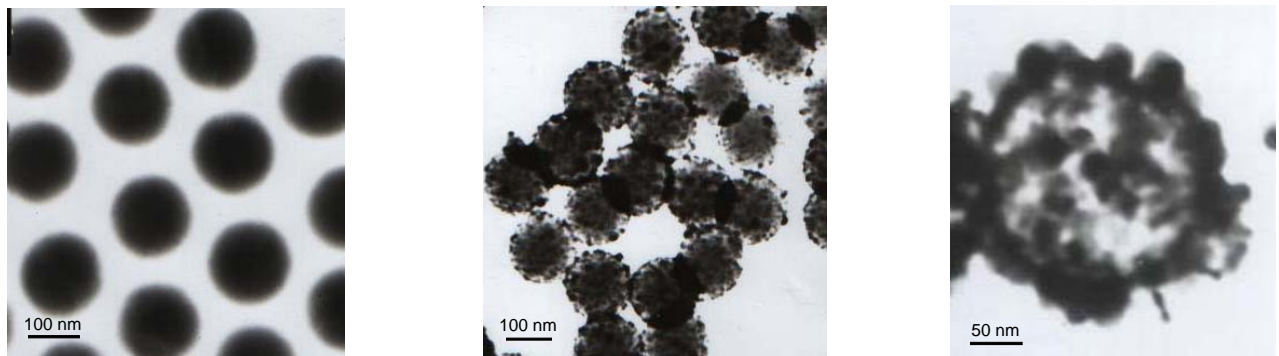


图 1 Mn-Fe 氧化物磁性中空微球制备过程

Fig.1 Schematic illustration of synthesis of hollow Mn-Fe oxide magnetic microspheres



(a) P(St-MMA-AA) microspheres emulsion (b) P(St-MMA-AA) microspheres coated with Mn-Fe oxide (sample 5) (c) Hollow Mn-Fe oxide microspheres

图 2 Mn-Fe 氧化物中空磁性微球制备过程形态变化的 TEM 照片

Fig.2 TEM photographs of different product shapes in the synthesis process of hollow Mn-Fe oxide magnetic microspheres

### 3.2 核-壳微球的形貌分析

包覆前带有负电荷的单分散 PS 微球形貌如图 2(a) 所示, 它们是直径为 140 nm 左右的单分散微球. 经过表面沉积反应后, 即经过包覆的具有核-壳结构的微球(样

品 5) 的形貌如图 2(b) 所示, 其直径达到 183 nm, 说明包覆层的厚度约为 21 nm, 壳层形貌为球形粒子. 由于 PS 表面带有负电荷能够吸附带正电荷的铁离子和锰离子, 加上体系中存在 EG, 多元醇可以与金属阳离子发生络

合反应, 最终形成核-壳结构的复合微球. 从图 2(b)还可以看出, 经过包覆的微球大小均一, 包覆层完整. 由此可见, 用沉积表面反应法可以制备含锰铁氧化物磁性核-壳微球. 图 2(c)是经 400 °C 烧结后得到的中空磁性微球的透射电镜照片.

### 3.3 核-壳微球的磁性分析

为了研究锰含量对磁性复合微球性能的影响, 实验中恒定铁的加入量, 改变锰的加入量, 考察最终所得样品的磁性, 结果见表 2. 从表可以看到, 随着锰摩尔数的增加, 磁性增加, 当锰/铁的摩尔比达到 0.4 时, 样品的饱和磁化强度达到最大值, 这是因为当锰/铁摩尔比较小时, 物质中铁含量较多, 而其中相当一部分是二价铁

的氧化物 FeO, FeO 是一种无磁性的物质, 所以得到的样品磁性较小; 随着锰含量的增加, 样品逐渐形成一种锰铁氧化物<sup>[10]</sup>(通式为  $Mn_xFe_yO_4$ , 其中锰大多以  $Mn_3O_4$  形式存在),  $Mn_3O_4$  是一种有磁性的物质, 且性质稳定, 锰的存在使体系中二价铁的含量降低, 所以磁性增加. 但是当锰/铁达到 0.5 时, 样品的磁性又降低了. 这是因为体系中形成的锰铁氧化物为  $MnFe_2O_4$ (见 XRD 分析),  $MnFe_2O_4$  是一种磁性较小的物质. 所以在制备磁性含锰核-壳微球的过程中控制锰/铁比为 0.4 可以得到磁性较高的物质. 从表 2 还可看到, 含锰铁氧化物核-壳微球的比剩余磁化强度  $M_r$  和矫顽力  $H_c$  都较小, 说明它们都具有一定的顺磁性.

表 2 不同  $Mn^{2+}/Fe^{2+}$  (摩尔比) 溶液所得核壳微球的磁性

Table 2 Magnetism of core-shell microspheres with different molar ratios of  $Mn^{2+}$  to  $Fe^{2+}$

Sample	$Mn^{2+}:Fe^{2+}$ (mol:mol)	Saturation magnetization, $M_s$ (emu/g)	Remnant magnetization, $M_r$ (emu/g)	Coercivity, $H_c$ (Oe)
1	0.1	33.19	10.46	144
2	0.2	43.82	15.60	185
3	0.3	47.61	16.73	179
4	0.4	56.74	15.79	185
5	0.5	37.41	8.94	97

### 3.4 晶体结构分析

图 3 给出了样品 5 经烧结后的 XRD 特征图, 与标准衍射图谱(卡片号 10-319)对比可知, 这些磁性微球主要是由  $MnFe_2O_4$  构成的. 通过 Deby-Scherrer 半峰宽法计算得到平均晶粒尺寸为 20.615 nm, 与电镜观察的包覆层厚度为 21 nm 基本一致. 说明沉积反应制得的含锰磁性核-壳微球是一种具有单层壳层结构的复合微球.

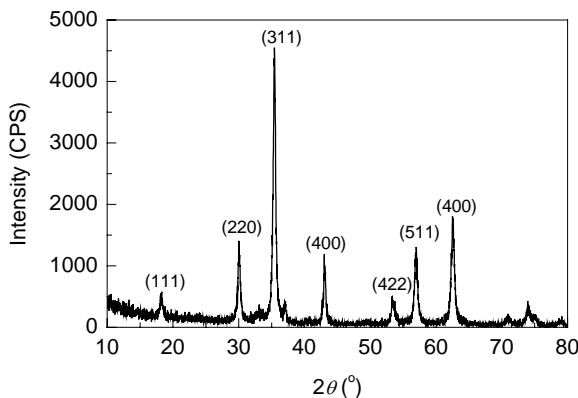


图 3 Mn-Fe 氧化物磁性中空微球的 XRD 图  
Fig.3 X-ray diffraction pattern of hollow Mn-Fe oxide magnetic microspheres

### 3.5 烧结温度对磁性中空微球比表面积和磁性的影响

将核-壳微球 5#样品分别在在不同温度下烧结 3 h, 得到不同的中空微球, 测定其表面性能和磁性, 结果见表 3. 可以看到, 随着烧结温度的提高, 中空球的磁性逐渐增大. 这是因为随着烧结温度的提高, 体系中非磁性成分 PS 逐渐挥发到体系外, 至 400 °C 时体系中非磁性成分的 PS 已被完全烧去, 只剩下磁性氧化物, 所以此温度下得到的中空球磁性达到最大值(68.66 emu/g). 而继续升高温度则造成磁性氧化物晶型转换, 部分铁氧化物转化为非磁性的  $\alpha-Fe_2O_3$  晶型<sup>[6]</sup>, 因此在 400 °C 时得到的含锰铁氧化物中空球磁性最大.

此外, 从表 3 可知, 在 200 和 300 °C 下烧结得到的中空微球比表面积分别为 0.7844 和 7.7359  $m^2/g$ , 比未烧结的核-壳微球比表面积(19.6834  $m^2/g$ )还要小, 说明在这样的烧结温度下聚合物 PS 开始熔融软化, 并逐渐被烧去, 而这些软化的 PS 堵住了微球的孔, 从而造成比表面积下降. 烧结温度升为 400 °C 时磁性微球的比表面积达到最大值, 说明在 400 °C 时 PS 被完全烧去并挥发掉, 所以此时的比表面积达到最大[图 2(c)], 对比图 2(b)可以看到, 经过烧结后的样品呈明显的中空结构.

表 3 不同温度烧结后锰铁氧化物中空微球的比表面积和磁性

Table 3 Specific surface areas and magnetism of hollow Mn-Fe oxide microspheres calcined at different temperatures

Sample	Temperature (°C)	Specific surface area ( $m^2/g$ )	Average pore volume ( $cm^3/g$ )	Saturation magnetization (emu/g)
5	Uncalcined	19.6834	-	37.41
6	200	0.7844	0.002489	42.72
7	300	7.7359	0.037808	50.58
8	400	27.8438	0.093597	68.66
9	500	23.6868	0.146633	65.46
10	600	23.8460	0.052294	14.09

Note: All the samples were calcined for 3 h.

继续提高烧结温度(500℃以上)比表面积又开始下降,这可能是由于过高的温度引起少量微球坍塌和相互之间的粘结.所以400℃左右是磁性微球比表面积和磁性达到最佳值的烧结温度.

### 3.6 溶剂萃取法制备磁性中空微球的性能

用二氯甲烷作为溶剂萃取核-壳微球的内核PS,选用二氯甲烷是因为其溶解度为9.7,接近PS的溶解度参数9.1,理论上能够有效溶解PS.经溶剂萃取后空心微球的饱和磁化强度仅为52.23 emu/g、比表面积为20.0778 m<sup>2</sup>/g,可见用溶剂不易将内核聚合物完全去除.

为了进一步考察溶剂萃取法的效果,通过热失重法分析萃取前后的样品,以作比较.用热失重分析天平将样品5在溶剂萃取前以10℃/min的升温速率,从20℃升温到500℃,可以看到样品在450℃左右失重完全,总失重为18.2%.溶剂萃取后同样的仪器和升温速率下得到的失重曲线可以看到,样品仍有较多量的失重,总失重为14.1%,最终亦在450℃左右失重完全.由此可见,样品在经过二氯甲烷萃取后体系中存在PS,由2条曲线可计算出溶剂萃取法除去的PS仅为26.2%.这说明萃取后余留的PS会造成中空微球部分孔被堵塞.

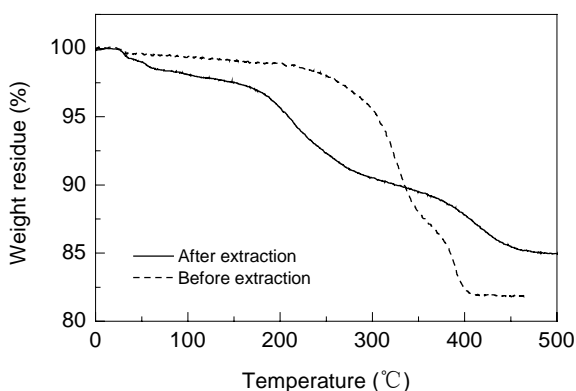


图4 样品在溶剂萃取前后的失重曲线

Fig.4 TG curves of the samples before and after extraction

实际上,用溶剂对核-壳结构的复合微球进行萃取处理,是将内核聚合物PS溶解再向外输送的过程.在这一过程中,PS分子与溶剂分子CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>混合,通过扩散作用成为分散均相体系,再逐渐向壳外渗透.由于高聚物分子与溶剂分子的尺寸相差悬殊,两者的分子运动速度存在着数量级的差别,因此溶剂分子CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>能较快渗入壳内与PS接触,而PS向溶剂的扩散从溶胀到溶解均受内核体积的限制不能自由舒展;此外,受自身高分子量(550000)的约束,PS分子链相互缠结,不易移动,所以溶解过程非常缓慢.但PS分子链仍具有一定的柔性,链段因热运动而产生空穴,这些空穴被溶剂小分子

占据,使PS从溶胀到溶解乃至向壳外迁移仍有一定程度的发生,这就是萃取后失重(14.1%)小于萃取前失重(18.2%)的原因;而要使内核所有PS在有限的时间内完全向氧化物壳层外输送是难以实现的.由于聚合物不能完全及时被溶剂溶解向外迁移,体系中有非磁性成分PS存在,这已被热失重结果证明,所以造成核-壳微球的比表面积和磁性均较小,与经过高温烧结的中空磁性微球比较相差甚远.因此,采用高温烧结的方法制备中空微球效果较好.

## 4 结论

(1) 用沉积表面反应法可以制备形貌较好的以聚合物为核的含锰铁氧化物核-壳微球,包覆层的厚度为20 nm左右;当锰/铁摩尔比达到0.4时,微球的饱和磁化强度达到最大值.

(2) 比较高温烧结和溶剂萃取处理核-壳微球制备的中空磁性微球性能,得出高温烧结法优于溶剂萃取法.在400℃下煅烧核-壳微球可以得到饱和磁化强度为68.66 emu/g、比表面积为27.8438 m<sup>2</sup>/g的含锰铁氧化物磁性中空微球.

### 参考文献:

- [1] Gruttner C, Rudershausen S, Teller J. Improved Properties of Magnetic Particles by Combination of Different Polymer Materials as Particle Matrix [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2001, 225(1): 1-7.
- [2] Chatterjee J, Haik Y, Chen C J. Modification and Characterization of Polystyrene-based Magnetic Microspheres and Comparison with Album-based Magnetic microspheres [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2001, 225(1): 21-29.
- [3] Halbreich A, Groman E V, Raison D, et al. Damage to the Protein Synthesizing Apparatus in Mouse Liver *in vivo* by Magnetocytolysis in the Presence of Hepatospecific Magnetic Nanoparticles [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2003, 248(2): 276-285.
- [4] Li T Z, Zhang C H, Tao Z H, et al. Phase Transformation and Textural Properties of an Unpromoted Iron Fischer-Tropsch Catalyst [J]. *Colloids Surf.*, 2007, 302: 498-505.
- [5] Krehula S, Musić S. Influence of Ruthenium Ions on the Precipitation of  $\alpha$ -FeOOH,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in Highly Alkaline Media [J]. *J. Alloys Compd.*, 2006, 416: 284-290.
- [6] Niu Z P, Wang Y, Li F S. Preparation and Conversion Electron Mössbauer Study of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Films [J]. *Physica Status Solidi*, 2006, 203(15): 3705-3712.
- [7] Bizdoaca E L, Spasoua M, Farle M, et al. Magnetically Directed Self-assembly of Submicron Spheres with a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle Shell [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2002, 240(1): 44-46.
- [8] 杨晓玲,朱以华,朱孟钦,等.核-壳型聚苯乙烯/二氧化硅复合微球的制备 [J]. *过程工程学报*, 2003, 3(6): 544-548.
- [9] 陈建定,章圣苗,吴秋芳,等.粒径连续可控单分散聚苯乙烯微球的制备方法 [P]. 中国专利: CN1793187, 2006-06-28.
- [10] 古映莹,谭小平,桑商斌,等.用共沉淀法制备尖晶石型锰锌铁氧体粉体 [J]. *中南工业大学学报*, 2002, 33(4): 364-366.

## Synthesis and Characterization of Hollow Mn–Fe Oxide Magnetic Microspheres

ZHANG Xiao-jun<sup>1</sup>, CHEN Jian-ding<sup>1</sup>, XUAN Shao-feng<sup>1</sup>, MA Xin-sheng<sup>1</sup>, HUANG Guang-jian<sup>2</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Huashan Hospital, Fudan University, Shanghai 200040, China)

**Abstract:** The magnetic microspheres with polystyrene (PS) spheres as cores and Mn–Fe oxide as shells were synthesized by deposition and surface reaction. The effect of different ratios of manganese salt on magnetic product was studied. To obtain the hollow magnetic microspheres, the PS core in spheres was removed by calcination and extraction in solvent, respectively. The relation of calcination temperature to the spheres specific surface area was investigated. The removal efficiency of PS via extraction was also examined. In comparison of the calcination and extraction in solvent, it is shown that the hollow Mn–Fe oxide microspheres obtained from the former way are better than those from the latter one. The optimal conditions to form hollow Mn–Fe oxide microspheres by calcination were explored, the results show that the saturation magnetization and specific surface area of the hollow Mn–Fe oxide microspheres were measured as 68.66 emu/g and 27.8438 m<sup>2</sup>/g respectively when calcinated at 400 °C.

**Key words:** Mn–Fe oxide; magnetism; core–shell microspheres; hollow microspheres