

文章编号:1001-5132(2009)04-0549-04

单分散顺磁性镍纳米空心球的合成

徐传会, 王军*, 夏肆华

(宁波大学理学院, 浙江宁波 315211)

摘要: 利用 SiO₂ 纳米球为模板, 通过水解、还原方法成功制备了内径为 320 nm 的镍空心球. 利用 X-射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)对样品的物相、形貌进行分析. 结果表明: 制备的镍纳米空心球尺寸均匀、形状统一, 所得空心球的几何外形和表面形貌均较好; 比表面积测试及吸附脱附等温线显示样品具有较大的比表面积并存在介孔结构; 物理性能测试仪(PPMS)分析了它的磁性能, 发现该纳米空心球是顺磁性材料.

关键词: 空心球; 核壳结构; 磁性能

中图分类号: O59

文献标识码: A

近年来, 单分散纳米磁性材料的研究越来越受到关注, 磁性材料在不同领域有着广泛的应用, 例如数据磁存储、催化化学工程、诊断疾病等^[1-2]. 而磁性空心球作为磁性材料的一种, 由于在外加磁场下具有磁响应性, 使其在细胞分离、固定化酶、靶向药物、免疫测定、光子晶体、核磁共振成像的造影等生物医学领域有着广泛应用^[3-5]. 磁性空心球的制备主要集中在 Co^[6]、Ni^[7]等金属, 以及铁氧体^[8-12], 钡铁氧体^[13-15]等. Peng 等人^[16]通过控制 Fe-Fe₃O₄ 的氧化过程制备了尺寸在 10 nm 左右的单分散 Fe₃O₄ 空心球. 但是在现有磁性纳米空心球的制备技术中, 制备不同大小的空心球往往难以控制. 笔者通过水解及还原法成功地制备出另一种内径为 320 nm, 形貌均匀, 壳层厚度可以控制的磁性镍空心球.

1 实验

1.1 样品制备

合成单分散 320 nm 的二氧化硅采用文献^[17]的制备方法, 合成镍纳米空心球采用文献^[7]的制备方法, 并做了一些改进. 实验过程如下: 取二氧化硅 1 g 于玻璃杯中, 加 2 次蒸馏水 20 mL 超声分散均匀, 然后将 0.0005 mol Ni(NO₃)₂·6H₂O 和 0.0048 mol CO(NH₂)₂ 于另一玻璃杯中, 加入 2 次蒸馏水 20 mL, 混合后加到三颈烧瓶中, 将前面所制二氧化硅胶体溶液也加到三颈烧瓶中, 再加 2 次 60 mL 的蒸馏水, 搅拌, 水浴加热至 95 后, 保持数小时, 然后将混合液离心, 得到浅绿色沉淀, 以上是进行一次颗粒外包覆的完整工艺, 可以根据制备需要在此产物的基础上继续进行多次包覆, 期间各次

收稿日期: 2009-05-16.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://3xb.nbu.edu.cn>

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y407267); 宁波市自然科学基金(2008A610042, 2008B610051).

第一作者: 徐传会(1980-), 女, 山东临沂人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 纳米材料. E-mail: xuchuanhui1980712@163.com

*通讯作者: 王军(1969-), 男, 江西宜春人, 博士/副教授, 主要研究方向: 磁性纳米材料. E-mail: wjnaf@ustc.edu.cn

包覆过程所使用的试剂和实验条件完全一致,实验重复 6 次. 然后用氢氧化钠浸泡去核, 将混合液用 2 次蒸馏水清洗, 离心, 60 °C 真空干燥, 然后在 550 °C 用 H_2 还原, 便可得到金属镍纳米空心球.

1.2 结构与性能测试

采用 Bruker D8 Advance 型多晶 X 射线衍射仪, 铜靶辐射($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$), 衍射角度从 $30^\circ\sim 100^\circ$ 进行连续扫描. 样品形貌用透射电镜(日立 H-7650)及日立 S-4800 型扫描电镜表征; 用 ASAP2020M 型孔径及比表面分析仪在液氮下测定样品的氮气吸附等温线及孔径分布; 用 PPMS-9 型物理性能测试仪分析样品的磁性能.

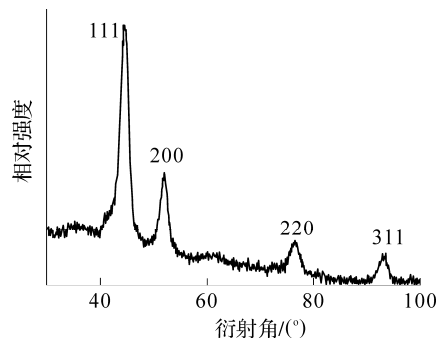


图 1 镍纳米空心球的 XRD 图谱

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 是镍空心球的 X 射线衍射图. 由 Powder Diffraction File 卡片查询得知, 这 4 个衍射峰分别对应于面心立方晶体结构(JCPDS 04-0850)的金属镍单质的(111), (200), (220), (311) 4 个晶面的衍射

峰, 表明产物为镍面心立方晶体结构, 其衍射峰宽化, 表明其尺寸在纳米尺寸范围内.

2.2 形貌和结构表征

图 2(a)和图 2(b)是镍纳米空心球的 TEM 及 SEM 照片. 从图 2 可以看出 Ni 球是圆形的空心球体, 球壳厚度均匀, 表面具有条状突起, 包覆 6 次的镍空心球壳的厚度可达近 30 nm. 图 2(c)是超声 5 min 的镍空心球照片, 可以看出镍空心球体部分已经破碎. 如果超声 20 min, 球壳就会完全破碎, 如图 2(d)所示, 这说明超声时间对球体的完整性起到关键作用. 如果此材料应用于纳米缓释药物载体中, 可利用其空心内腔带上药物, 在一定磁场梯度下, 使得该磁性靶向药物载体到达病变靶部位, 通过超声时间控制药物释放, 使得该部位的药物浓度比同剂量以游离形式产生的药物浓度高许多倍, 能更好地发挥药物的作用. 因此, 该特点在药物载体方面有较好的应用前景.

2.3 比表面积分析

图 3(a)和图 3(b)分别是镍空心球的 N_2 吸附脱附等温线和孔径分布曲线. 从图 3(a)的 N_2 吸附脱附等温线可以看出, 曲线属于 Langmuir IV 型吸附曲线. 曲线在相对压力(p/p_0) 0.4~1 范围内出现了较大的滞后环, 证实镍纳米空心球壳层中存在介孔结构. 根据 BET 方法进行计算, 空心球的比表面积为 $256 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 根据 BJH 方法计算, 空心球的比孔体积为 $0.28 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径约为 4.4 nm, 孔径分布范围相对较窄. 从图 3(b)的孔径分布知, 孔径分布曲线与氮气吸附脱附等温线都显示出样品的

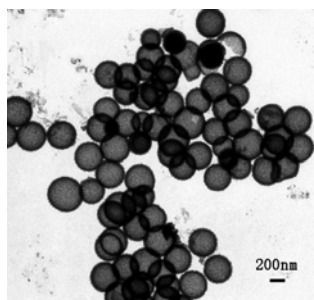


图 2(a) 镍空心球
TEM 照片

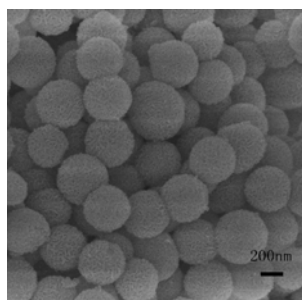


图 2(b) 镍空心球
SEM 照片

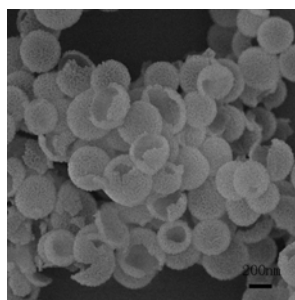


图 2(c) 镍空心球超声
5 min 时 SEM 照片

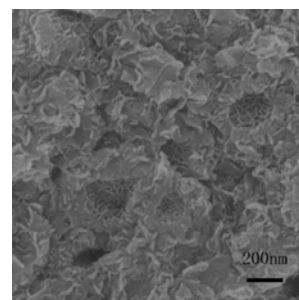


图 2(d) 镍空心球超声
20 min 时 SEM 照片

孔径是介孔范畴, 且孔径分布比较集中.

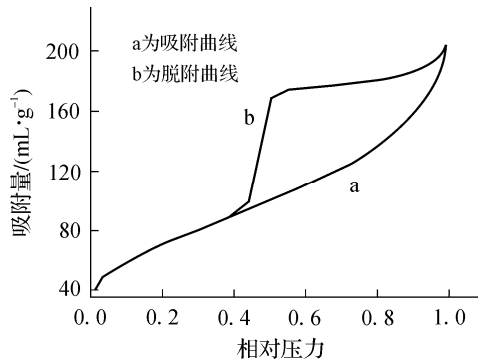


图 3(a) 镍空心球氮气吸附脱附等温线

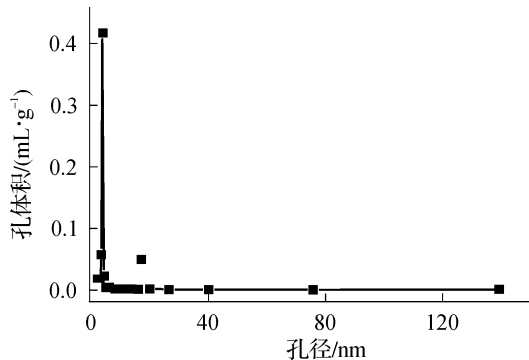


图 3(b) 镍空心球孔径分布曲线

2.4 镍空心球的磁性能表征

室温下的镍纳米空心球的磁滞回线如图 4 所示. 从图 4 的磁滞回线可以判断, 镍纳米空心球样品是顺磁性材料, 其饱和磁化强度约是 $19 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 即每个镍原子的磁矩为 $0.2 \mu_{\text{B}}$, 表述为 $0.2 \mu_{\text{B}}\cdot\text{Ni}^{-1}$, 小于块体材料的饱和磁化强度 ($55 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 即 $0.58 \mu_{\text{B}}\cdot\text{Ni}^{-1}$)^[18], 约为镍块体材料的 34.5%, 这可能是与纳米磁性材料的特性有关.

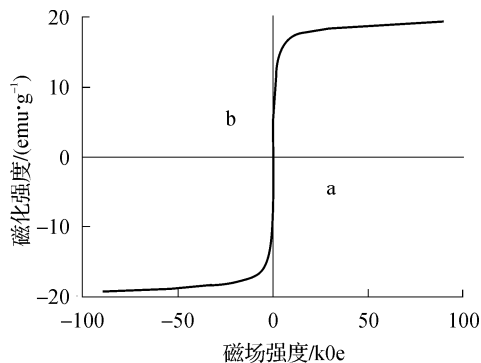


图 4 室温下镍纳米空心球磁滞回线

3 结论

实验采用水解及还原法, 操作过程简单, 所需温度低. 所合成的镍空心球分散性好, 形貌均匀, 且空心球壳壁可通过包裹次数调控; 镍空心球具有较大的比表面积; 镍空心球由于具有磁性, 可利用其空心内腔带上药物, 作为靶向药物载体到达病变部位, 而且镍空心球在超声过程中易破损, 可以通过超声时间控制药物释放, 更好地发挥药物作用, 因此该磁性空心球在药物载体方面有一定的应用前景.

致谢 对王宽诚教育基金会的资助谨致谢忱.

参考文献:

- [1] Kim D K, Zhang Y, Kehr J, et al. Characterization and MRI study of surfactant-coated superparamagnetic nanoparticles administered into the rat brain[J]. *Magn Magn Mater*, 2001, 225:256-261.
- [2] Pankhurst Q A, Connolly J, Dobson J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine[J]. *J Phys D Appl Phys*, 2003, 36:167.
- [3] Rittich B, Spanova A, Ohlshenny Y, et al. Characterization of deoxyribonuclease immobilized on magnetic hydrophilic polymer particles[J]. *Journal of Chromatography B*, 2002, 774(1):25-31.
- [4] Guo Zheng, Bai Shu, Sun Yan. Preparation and characterization of immobilized lipase on magnetic hydrophobic microspheres[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2003, 32(7):776-782.
- [5] Spanova A, Horak D, Soudkova E. Magnetic hydrophilic methacrylate-based polymer microspheres designed for polymerase chain reactions applications[J]. *Journal of Chromatography B*, 2004, 800:27-32.
- [6] Guo Lin, Liang Fang, Wen Xiaogang, et al. Uniform magnetic chains of hollow cobalt mesospheres from one-pot synthesis and their assembly in solution cobalt mesosphere necklaces[J]. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 425-430.
- [7] Pu Jin, Chen Qianwang, Hao Liqing, et al. Synthesis and catalytic properties of nickel-silica composite hollow

- nanospheres[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108:6 311-6 314.
- [8] 刘奕, 陈云, 曾宇平, 等. Fe_3O_4 纳米材料的低温溶剂控制合成及其磁性质[J]. *中国科学: B 辑*, 2006, 12: 6 334-6 347.
- [9] Huang Zhongbing, Tang Fangqiong. Preparation structure and magnetic properties of mesoporous magnetite hollow spheres[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2005, 281:432-436.
- [10] Li Xinhao, Zhang Donghui, Chen Jiasheng. Synthesis of amphiphilic superparamagnetic ferrite/block copolymer hollow submicrospheres[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 8 382-8 383.
- [11] Chen Xiangying, Zhang Zhongjie, Li Xiaoxuan, et al. Hollow magnetite spheres: Synthesis, characterization, and magnetic properties[J]. *Chem Phys Lett*, 2006, 422: 294-298.
- [12] Yu Dabin, Sun Xiaoquan, Zou Jiwei, et al. Oriented assembly of Fe_3O_4 nanoparticles into monodisperse hollow single-crystal microspheres[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110:21 667-21 671.
- [13] 甘治平, 官建国. 原位诱导生长法制备单分散 M 型钡铁氧体亚维空心球[J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26(11):1 986-1 989.
- [14] 甘治平, 官建国. 化学自组装法制备钡铁氧体亚微空心球[J]. *物理化学学报*, 2006, 22(2):189-193.
- [15] 甘治平, 官建国, 陶剑青, 等. 单分散钡铁氧体空心粒子的制备研究[J]. *微纳电子技术*, 2005, 42(11):518-522.
- [16] Peng Sheng, Sun Shouheng. Synthesis and characterization of monodisperse hollow Fe_3O_4 nanoparticles[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46:4 155.
- [17] Stober W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in micron size range[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1968, 26:62.
- [18] Hwang J H, Dravid V P, Teng M H, et al. Magnetic properties of graphitically encapsulated nickel nanocrystals[J]. *J Mater Res*, 1997, 12:1 076.

Synthesization of Paramagnetic Monodisperse Nickel Hollow Nanospheres

XU Chuan-hui, WANG Jun*, XIA Si-hua

(Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Utilizing SiO_2 template, we successfully prepared nickel hollow nanospheres with inner diameter of 320 nm through hydroxylation and reduction method. The component and morphology of nanospheres are characterized by XRD, TEM and SEM. The results indicate that uniform Ni spheres can be formed with ideal shape and surface morphology through a facile synthetic method. Specific surface area measurement and adsorption-desorption isotherm reveal that the hollow spheres possess large specific surface area and mesoporous structure. The magnetic properties of Ni hollow nanospheres are characterized by PPMS. It is found that Ni hollow nanospheres belong to a paramagnetic material.

Key words: hollow spheres; shell and core structure; magnetic properties

CLC number: O59

Document code: A

(责任编辑 史小丽)