

多聚磷酸钠改性水基 Fe_3O_4 磁流体的制备与表征

Preparation and Characterization of Water-based Fe_3O_4

Magnetic Fluid Modified by STPP

初立秋, 陈煜, 苏温娟, 谭惠民, 赵信岐

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

CHU Li-qiu, CHEN Yu, SU Wen-juan, TAN Hu-min, ZHAO Xin-qi

(School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

摘要: 采用多聚磷酸钠(STPP)对 Fe_3O_4 磁性纳米粒子进行表面改性, 制备稳定的水基磁流体。通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、热重分析(TG)、透射电镜(TEM)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、振动样品磁强计(VSM)及Zeta电位仪对所制备的磁流体进行表征。结果表明, STPP包覆于 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的表面, 当 $\text{pH} > 3$ 时, 粒子表面带有负电荷; 磁性测试结果表明, STPP/ Fe_3O_4 磁性纳米粒子具有超顺磁性, 其饱和磁化强度为 $62.3 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

关键词: 多聚磷酸钠; Fe_3O_4 ; 磁流体; 纳米材料

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)02-0029-04

Abstract: The stable water-based magnetic fluid was prepared by surface modification of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles with sodium tripolyphosphate (STPP). The magnetic fluid was characterized by FTIR, TG, TEM, XRD, XPS, VSM and zeta potential. The results show that Fe_3O_4 magnetic nanoparticles are coated by STPP in surface. Particle surface acquires a negative charge at pH value above 3. It is found that STPP/ Fe_3O_4 magnetic nanoparticles are superparamagnetic with a specific saturation magnetization of $62.3 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Key words: sodium tripolyphosphate; Fe_3O_4 ; magnetic fluid; nanomaterial

磁流体是指通过化学或物理改性方法, 对磁性纳米粒子的表面进行处理, 利用其表面性质变化使其在基液中既具有磁性又有流动性的稳定体系。 Fe_3O_4 水基磁流体由于其具有超顺磁性和良好的生物安全性, 使其在生物分离、生物检测和药物及基因载体等生物医学方面具有广阔的应用前景^[1]。

水基 Fe_3O_4 磁流体的制备多采用两步法, 即首先制备 Fe_3O_4 磁性纳米粒子, 然后采用改性剂对其表面进行处理^[2]。由于两步法对预先制备的 Fe_3O_4 纳米粒子进行二次分散的效果不好, 影响了表面改性的进行, 因此所制备的磁流体普遍稳定性较差。制备水基 Fe_3O_4 磁流体的改性剂种类很多, 如柠檬酸钠^[3]、聚乙二醇^[4]、聚乙烯基吡咯烷酮^[5]等, 其中对柠檬酸钠改性的 Fe_3O_4 磁流体报道较多。

多聚磷酸钠为工业中常用助剂或食品添加剂, 是油漆、高岭土、氧化镁和碳酸钙的有效分散剂。此外, 多聚磷酸钠还可与带正电的聚合物作用, 通过离子凝胶的方法负载 DNA 分子, 作为基因载体材料, 具有良好的生物相容性^[6]。本研究将生物相容性好、负电荷

含量高的多聚磷酸钠作为一种新型改性剂, 一步法制备了 Fe_3O_4 磁流体, 不但改善了 Fe_3O_4 在水中的稳定性和分散性, 还提高了其在应用中的生物安全性, 有望在生物技术及医学领域得到重大应用。

1 实验

1.1 材料

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 分析纯; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯; 氨水(25%水溶液), 分析纯; 多聚磷酸钠(STPP), 分析纯; 其他试剂均为分析纯。

1.2 Fe_3O_4 磁流体的制备

采用共沉淀法一步制备 Fe_3O_4 磁流体。常温下, 按照 1:1.5 的比例称取 0.5 mol/L 的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液于四口烧瓶中, 在氮气气氛下剧烈搅拌 30 min, 以驱除体系中的氧气。然后加入一定量的 25% 的氨水溶液, 溶液由黄色慢慢变为褐色, 最终成为黑色。待氨水滴加完毕后, 向体系中继续滴加预先配制好的多聚磷酸钠溶液。将温度升高到

80℃, 恒温 30min 后进行磁分离, 用去离子水洗涤数次。最后将制备的产物分散于水中, 即得到多聚磷酸钠改性的水基 Fe_3O_4 磁流体。

1.3 样品表征

采用 NEXUS-470 型傅里叶红外光谱仪, 利用 KBr 压片法对样品进行红外光谱的表征; 采用 Q5000 IR 型热重分析仪分析样品的热性能, 氮气气氛, 升温速率为 20℃/min, 温度范围为室温~700℃; 采用 H-700 透射电子显微镜观察样品的粒径及形貌, 将水溶液样品滴于涂炭铜网上, 水份挥干后直接进行观察; 采用 X'Pert Pro MPD 型多晶 X 射线衍射仪对样品的物相进行分析, 使用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线, 工作电压为 40kV, 电流为 40mA。采用 PHI 5700 型 X 射线光电子能谱仪对样品表面元素组成及化学状态进行分析, 使用 Al 靶 $\text{K}\alpha$ 射线(1486.60eV), 靶功率为 250W, 工作电压为 12.5kV; 采用 7407 型振动样品磁强计对样品的磁学性质进行了测试, 测试样品为粉末。采用 JS94J 型微电泳仪对不同 pH 样品溶液进行 Zeta 电位的测定。

2 结果与讨论

2.1 磁流体的结构分析

2.1.1 红外光谱分析

图 1 为 Fe_3O_4 及多聚磷酸钠改性 Fe_3O_4 的红外光谱图。从图 1 中可以看出, 563cm^{-1} 为 Fe_3O_4 的 Fe-O 振动特征峰, 3420cm^{-1} 的特征吸收峰为 Fe_3O_4 表面的水解羟基的特征峰。多聚磷酸钠改性后的 Fe_3O_4 除了上述特征吸收峰外, 还出现了多聚磷酸钠的特征吸收峰 $1641, 907\text{cm}^{-1}$, 分别归属于 $\text{P}=\text{O}$, $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 振动吸收峰, 从而说明了多聚磷酸钠在 Fe_3O_4 的表面形成了包覆。

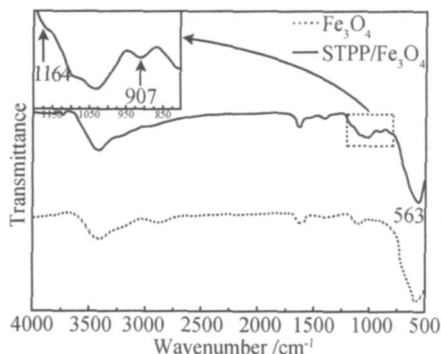


图 1 Fe_3O_4 及 STPP 改性 Fe_3O_4 的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of Fe_3O_4 and Fe_3O_4 modified by STPP

2.1.2 X 射线光电子能谱分析

图 2 为改性及未改性 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的 X 射线光电子能谱的全扫描图谱。从图 2 中可以看出, 改性前后 Fe_3O_4 的特征谱线未发生明显变化, 但是改性后出现了 191eV 和 133eV 两条谱线, 分别对应于 P_{2s} 和 P_{2p} , 说明 Fe_3O_4 表面含有磷元素, 即多聚磷酸钠在 Fe_3O_4 表面起到了包覆作用。

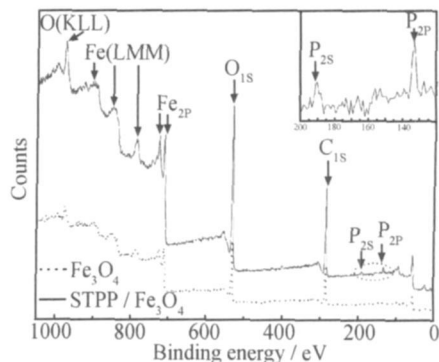


图 2 Fe_3O_4 及 STPP 改性 Fe_3O_4 的 XPS 曲线

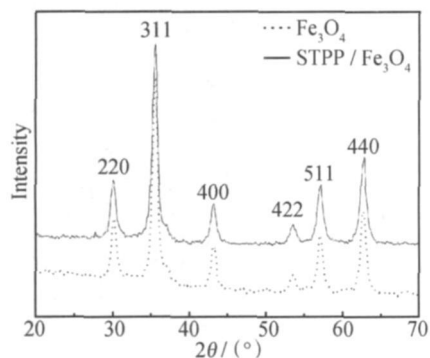
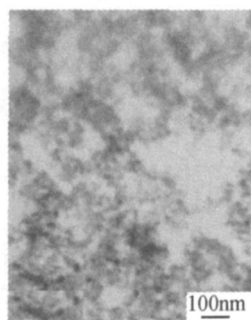
Fig. 2 XPS of Fe_3O_4 and Fe_3O_4 modified by STPP

2.1.3 X 射线衍射及透射电镜分析

图 3 为改性及未改性 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的 X 射线衍射图。从图 3 可以看出, 改性前后 Fe_3O_4 衍射峰的位置及强度均没有明显变化, 与标准谱图对比可知, 所制备的 Fe_3O_4 为反尖晶石结构, 其峰形窄而尖锐, 说明结晶完整。根据 Scherrer 公式 $D = k\lambda/\beta\cos\theta$ 可以计算所制备磁性材料的粒径大小, 式中: D 为平均晶粒尺寸; λ 为 X 射线的波长(0.15418nm); k 为 Scherrer 常数, 其值为 0.89, 为用于计算晶粒尺寸的衍射峰的积分半高宽度, 其单位为弧度, 一般选取最强衍射峰进行计算; θ 为衍射角。选取 311 晶面, 由 Scherrer 公式计算出共沉淀法制备的 Fe_3O_4 的粒径为 9.4nm, 而多聚磷酸钠改性后的 Fe_3O_4 的粒径为 9.7nm, 从而可以计算多聚磷酸钠改性 Fe_3O_4 的包覆层厚度大约为 0.15nm。图 4 为改性后 Fe_3O_4 的透射电镜照片。从图 4 可以看出, 改性后的 Fe_3O_4 能够均匀分散于水中, 粒径大约为 10nm 左右, 与 XRD 的结果一致。这是由于经改性后的 Fe_3O_4 表面带有净电荷而不易团聚的结果。

2.1.4 热失重分析

图 5, 6 分别为改性及未改性 Fe_3O_4 磁性纳米粒子在氮气气氛下的热重及其微分曲线图。从 DTG 曲线可以看出, 温度在 160℃ 以下, 改性及未改性 Fe_3O_4 都有明显的失重, 这主要是由于二者均存在结合水。改性后 Fe_3O_4 的初始失重率达到 3.2%, 而未改性 Fe_3O_4

图3 Fe_3O_4 及 STPP 改性 Fe_3O_4 的 XRD 图Fig. 3 XRD patterns of Fe_3O_4 and Fe_3O_4 modified by STPP图4 STPP 改性 Fe_3O_4 的透射电镜照片Fig. 4 TEM image of Fe_3O_4 modified by STPP

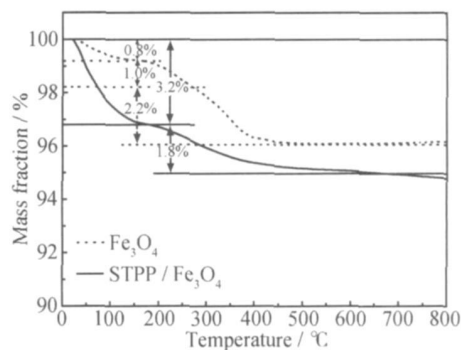
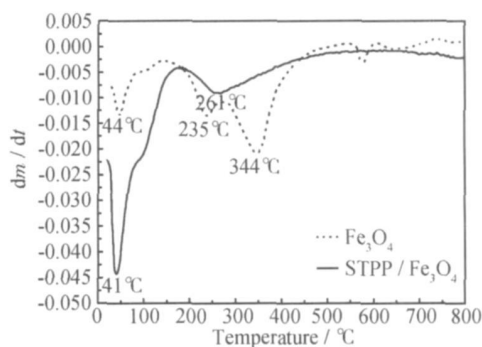
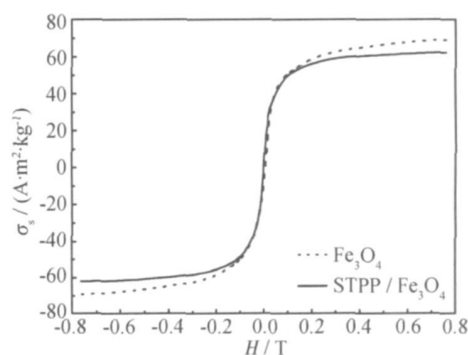
的初始失重率仅为 0.8%。改性后的 Fe_3O_4 表面存在一定量带负电荷的多聚磷酸钠根,更容易与水结合,因此其初始失重较大。当温度高于 160°C 时,改性及未改性 Fe_3O_4 又开始有重量损失,直到 450°C 左右结束。未改性 Fe_3O_4 出现两阶段失重,最大失重速率时的温度分别为 235°C 和 344°C 。 Fe_3O_4 的失重是其表面的水解羟基所致,认为出现两阶段失重现象主要与 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 水解的不同羟基有关,两阶段的失重率分别为 1.0% 和 2.2%,二者之比也接近 1/2。而改性后,由于多聚磷酸钠与 Fe_3O_4 表面的羟基发生化学反应,生成磷酸酯结构,导致其热分解性质发生变化,表现为磷酸酯分解的综合结果,因此热失重表现为一阶段失重,并且在高温区域表现为缓慢失重,此阶段的失重率为 1.8%。

2.2 磁性能

图7为改性及未改性 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的磁性能对比,多聚磷酸钠改性 Fe_3O_4 与未改性 Fe_3O_4 具有同样的超顺磁性质,没有剩磁现象发生。改性 Fe_3O_4 由于其表面包覆了一层多聚磷酸钠,因此使其比饱和磁场强度有所降低,由改性前的 $69.1 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低到改性后的 $62.3 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2.3 表面电性质

为了考察改性前后 Fe_3O_4 表面电性质的变化情况,测定了粒子在不同 pH 值下的 Zeta 电位,如图 8

图5 Fe_3O_4 及 STPP 改性 Fe_3O_4 的 TG 曲线Fig. 5 TG curves of Fe_3O_4 and Fe_3O_4 modified by STPP图6 Fe_3O_4 及 STPP 改性 Fe_3O_4 的 DTG 曲线Fig. 6 DTG curves of Fe_3O_4 and Fe_3O_4 modified by STPP图7 Fe_3O_4 及 STPP 改性 Fe_3O_4 的磁性能Fig. 7 Magnetization of Fe_3O_4 and Fe_3O_4 modified by STPP

所示。由图 8 可见,未改性的 Fe_3O_4 在中性及碱性条件下的表面电位大约为 -25 mV 左右,等电点时的 pH 值大约为 5.5。由于多聚磷酸钠为弱酸强碱盐,并且存在多步电离,在较宽的 pH 值范围内呈现负电性。只有在较低的 pH 值条件下,多聚磷酸的电离才会受到抑制。因此, Fe_3O_4 经多聚磷酸钠改性后,其表面电性质发生较大变化,在 pH 值为 3.8 处出现等电点,而当 $\text{pH} > 3.8$ 时,粒子表面均为负电性。改性后的 Fe_3O_4 由于其表面带有净电荷而使粒子之间发生排斥,不易聚集,因此改性后的 Fe_3O_4 具有更好的稳定性和分散性。

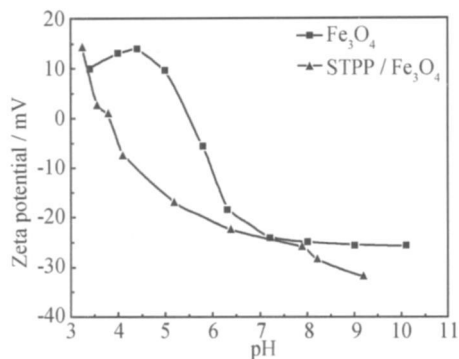


图8 Fe₃O₄ 及 STPP 改性 Fe₃O₄ 的 Zeta 电位

Fig. 8 Zeta potential of Fe₃O₄ and Fe₃O₄ modified by STPP

3 结论

(1) FTIR, TG 及 XPS 的结果表明, 多聚磷酸钠主要包覆于 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子的表面。

(2) XRD 的结果证明磁核为 Fe₃O₄ 的典型晶体结构, 通过 Scherrer 公式计算得到纳米粒子的粒径为 9.7 nm, 包覆层厚度为 0.15 nm; TEM 所观察的粒径结果与 XRD 一致。

(3) 磁性测试表明, 多聚磷酸钠改性的 Fe₃O₄ 具有超顺磁性, 比饱和磁化强度为 62.3 A · m² · kg⁻¹。

(4) 多聚磷酸钠改性 Fe₃O₄ 的表面在更宽的 pH 值范围内呈现负电性, 具有更好的稳定性和分散性。

参考文献

- [1] LEE J, ISOBE T, SENNA M. Preparation of ultrafine Fe₃O₄ particles by precipitation in the presence of PVA at high pH[J]. Journal of Colloid Interface Science, 1996, 177(2): 490–494.
- [2] 苑星海, 许雪艳. 琼脂改性水基 Fe₃O₄ 磁性液体的研制[J]. 材料工程, 2008, (10): 32–34.
- [3] HUI C, SHEN C M, YANG T Z, et al. Large-scale Fe₃O₄ nanoparticles soluble in water synthesized by a facile method[J]. J Phys Chem C, 2008, 112: 11336–11339.
- [4] YAN A G, LIU X H, QIU G Z, et al. Solvothermal synthesis and characterization of size-controlled Fe₃O₄ nanoparticles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 458: 487–491.
- [5] 熊雷, 姜宏伟, 王迪珍. PVP-b-PLA 修饰 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子的制备与表征[J]. 高分子学报, 2008, (8): 791–796.
- [6] KASTAS H, ALPAR H O. Development and characterisation of chitosan nanoparticles for siRNA delivery[J]. Journal of controlled release, 2006, 115(2): 216–225.

收稿日期: 2009-07-08; 修订日期: 2009-11-16

作者简介: 初立秋(1981—), 男, 博士研究生, 主要从事功能高分子材料的合成及应用研究, 联系地址: 北京理工大学材料科学与工程学院(100081), E-mail: chuliqu@bit.edu.cn

通讯作者: 陈煜, 联系地址: 北京理工大学材料科学与工程学院(100081), E-mail: cylsy@163.com

(上接第 28 页)

- [7] HE Yong-dong, ZHANG Xin-ming, YOU Jiang-hai. Effect of minor Sc and Zr on microstructure and mechanical properties of Al-Zr-Mg-Cu alloy[J]. Trans Nonferrous Met Soc, 2006, 16(5): 1228–1235.
- [8] MCQUEEN H J, CELLIERS O C. Substructural influence in the hot rolling of Al alloys[J]. Can Metal Quart, 1997, 36: 73–86.
- [9] SPIGARELLI S, EVANGELISTA E, MCQUEEN H J. Study of hot workability of a heat treated AA6082 aluminum alloy[J]. Scr Met Mater, 2003, 49(2): 179–183.
- [10] MCQUEEN H J, XIA X, CUI Y, et al. Solution and precipitation effects on hot workability of 6201 alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 319–321: 420–424.
- [11] ZHANG H, LI L X, DENG Y A, et al. Hot deformation behavior of the new Al-Mg-Si-Cu aluminum alloy during compression at elevated temperatures[J]. Mater Charact, 2007, 58(2): 168–173.
- [12] 吴文祥, 孙得勤, 曹春艳, 等. 5083 铝合金热压缩变形流变应力行为[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(10): 1667–1671.
- [13] 林高用, 张辉, 郭武超, 等. 7075 铝合金热压缩变形流变应力[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(3): 412–415.
- [14] GEERTRUYN W V, MISIOLEK W Z, WANG P T. Grain structure evolution in a 6061 aluminum alloy during hot torsion[J]. Mater Sci Eng A, 2006, 419: 105–114.
- [15] SU J Q, NELSON T W, STERLING C J. Microstructure evolution during FSW/FSP of high strength aluminum alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2005, 405: 277–286.

- [16] GOURDET S, MONTHEILLET F. An experimental study of the recrystallization mechanism during hot deformation of aluminum[J]. Mater Sci Eng A, 2000, 283: 274–288.
- [17] REN B, MORRIS J G. Microstructure and texture evolution of Al during hot and cold rolling[J]. Metall and Mater Trans, 1995, 26(1): 31–40.
- [18] HU H E, ZHEN L, YANG L, et al. Deformation behavior and microstructure evolution of 7050 aluminum alloy during high temperature deformation[J]. Mater Sci Eng A, 2008, 488(1–2): 64–71.
- [19] KENTARO I, YASUHIRO M. Dynamic recrystallization in Al-Mg-Sc alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 387–389: 647–650.
- [20] CHA J R, BAE W B, HWANG W J, et al. A study on the hot deformation behavior and dynamic recrystallization of Al-5% Mg alloy[J]. Mater Process, 2001, 118(1–3): 356–361.

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2006AA03Z523)

收稿日期: 2008-12-02; 修订日期: 2009-07-03

作者简介: 李文斌(1963—), 男, 博士研究生, 高级工程师, 现从事高性能铝合金研究, 联系地址: 湖南长沙市麓山南路中南大学校本部材料科学与工程学院 138 室(410083), E-mail: liwenbin.1963@163.com

通讯作者: 潘清林, 联系地址: 湖南长沙市麓山南路中南大学校本部材料科学与工程学院(410083), E-mail: pql@mail.csu.edu.cn