水热/超声法合成 γ - Fe_2O_3 纳米空心球及磁性

朱巩雨^①, 周少敏^{①*}, 袁先友^②

① 河南大学特种功能材料教育部重点实验室, 开封 475004;

② 湖南科技学院生命科学与化学工程系, 永州 425100

* 联系人, E-mail: smzhou@henu.edu.cn

2012-03-13 收稿, 2012-05-31 接受

国家自然科学基金(20971036)、河南省高校科技创新人才支持计划和湖南省重点学科建设项目(2011-76)资助

摘要 结合水热法和超声法的优点, 首先用水热法合成出晶粒尺寸约为 15 nm 的 Fe_3O_4 纳米实心球, 用硝酸处理并最终在硝酸铁溶液中超声 Fe_3O_4 纳米实心球, 得到了晶粒尺寸约在 5 nm 的 γ - Fe_2O_3 纳米空心球. X 射线衍射(XRD)、X 射线散射能谱(EDS)、扫描/透射电子显微镜(SEM/HRTEM)、氮气和孔径分布(BJH)证明所得的样品为高纯的具有孔结构的 γ - Fe_2O_3 纳米空心球. 超量子干涉仪(SQUID)和稳定性实验显示, γ - Fe_2O_3 纳米空心球在室温下为超顺磁性, 且具有较高的饱和磁矩和化学稳定性, 这为 γ - Fe_2O_3 纳米空心球在药物运输领域的应用提供了依据.

关键词

纳米结构
空心球
超顺磁性

由于磁性纳米粒子在磁存储、磁制冷、生物工程、催化以及磁光器件等领域的广泛应用^[1-6], 其制备和表征吸引了众多材料研究者的兴趣. 在生物医药方面, 氧化物磁性材料相对于金属磁性材料具有更好的化学稳定性与生物相容性, 因而被广泛地应用于磁性生物分离和生物体检测(细胞、蛋白质、核酸、酶、细菌与病毒)中, 且一般要求样品的尺寸与病毒(20~500 nm), 蛋白质(5~50 nm), DNA(10~100 nm)相匹配^[7-12].

在所有的磁性纳米粒子中, 氧化铁如磁赤铁矿(γ - Fe_2O_3)和磁铁矿(Fe_3O_4)纳米粒子由于其廉价的成本及良好的磁学性质而备受关注. 其中, γ - Fe_2O_3 由于其良好的热稳定性以及比 Fe_3O_4 更广泛的用途而成为研究热点^[13-15]. 由于 γ - Fe_2O_3 的形貌、尺寸及分散性对实际应用产生很大的影响, 特别在纳米量级时具有多态性, 所以需要一种既能控制表面形貌又能控制尺寸的方法来合成. 目前其合成方法有共沉淀法、热分解法、微乳液法、溶剂热法及超声法等^[16-20]. 共沉淀法制备的 γ - Fe_2O_3 具有水溶性和生物相容性, 缺点是对形貌及尺寸的分布难以控制, 容易生成团

聚^[16]; 热分解与微乳液法制备的 γ - Fe_2O_3 常被表面活性剂稳定在有机溶剂中^[17,18]; 溶剂热法可以对纳米材料的形貌进行很好的控制, 如各种形貌纳米 ZnO , TiO_2 , Fe_3O_4 , Cu_2O 等的可控合成^[21-24], 但是用溶剂热法合成 γ - Fe_2O_3 经常需要高温高压^[19]; 超声法合成 γ - Fe_2O_3 需要有机铁盐, 对环境影响比较大, 但是超声法其独特的声空化效应能加速粒子间互相碰撞, 使反应在常温下就能进行^[20]. 但是用这些方法所得到的 γ - Fe_2O_3 纳米颗粒的尺寸较小, 均小于 50 nm^[16-20].

不同的应用对 γ - Fe_2O_3 形貌以及尺寸大小要求各异, 针对 γ - Fe_2O_3 在药物运输、杀菌、催化等领域的应用, 空心结构的纳米 γ - Fe_2O_3 球因具有较大的比表面积和较低的材料密度而成为最佳选择, 其中用于药物运输的 γ - Fe_2O_3 纳米空心球, 如果在室温下具有超顺磁性, 可以通过外加磁场定向集中在目标组织内进行药物缓释, 在撤去外加磁场后, 没有剩磁相互作用, 最终可以通过肝脏清除及肾排除(尺寸小于 5.5 nm). 另外, 在改变磁场的情况下, γ - Fe_2O_3 纳米空心球可以发生布朗运动和尼尔松弛机制, 产生热量并达到癌症治疗的热疗温度^[25,26]. 但制备超顺磁性

引用格式: 朱巩雨, 周少敏, 袁先友. 水热/超声法合成 γ - Fe_2O_3 纳米空心球及磁性. 科学通报, 2013, 58: 188-195

Zhu G Y, Zhou S M, Yuan X Y. Synthesis of γ - Fe_2O_3 hollow nanospheres by hydrothermal/ultrasonic approaches and their magnetism study (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 188-195, doi: 10.1360/972011-1940

γ - Fe_2O_3 纳米空心球目前仍然是一个巨大的挑战^[27].

结合以上方法的优缺点, 我们设计采用水热/超声两步法来合成 γ - Fe_2O_3 纳米空心球. 此方法易于控制且不需要高温, 所得的 γ - Fe_2O_3 纳米空心球直径范围为 180~250 nm, 可以应用于生物磁性分离、生物体检测等领域, 适合用来做药物载体.

1 实验部分

(i) γ - Fe_2O_3 纳米空心球的制备. 首先把 1.5 mmol 六水氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和 3 mmol 二水柠檬酸钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)加入到 30 mL 去离子水中搅拌 10 min, 然后将 4.5 g 乙酸钠(CH_3COONa)与 0.3 g 聚丙烯酸钠(PAA)加入到该溶液, 搅拌 1 h 直至溶液变成透明, 再把混合后的溶液倒入 50 mL 高压反应釜中, 于真空干燥箱中 180℃ 下保持 8 h, 自然冷却到室温, 将上层清液倒出, 用永磁铁分离出所得的黑色样品并溶于 50 mL 2 mol/L 的硝酸溶液(HNO_3)中, 5 min 之后磁分离并分散于含有 150 mL 0.5 mol/L 硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)溶液的三口烧瓶中, 超声 2 h (600 W, 20 kHz, TI-6AL-4V), 将产品分别用丙酮与水冲洗离心 3 次, 最后在 60℃ 真空干燥 4 h 得到所需红褐色样品. 实验过程如图 1 所示.

(ii) 材料表征. 采用粉末 X 射线衍射仪(XRD, Phillips X' Pert Pro MPD, Philips, 荷兰), X 射线散射能谱(EDS, OXFORD ISIS, 英国牛津仪器集团显微分析仪器公司, 英国)对样品相及成分进行分析; 扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-5600LV, 日本电子株式会社, 日本), 透射电子/高分辨显微镜(TEM/HRTEM, JEOL 2010, 日本电子株式会社, 日本)对样品的形貌

图 1 实验过程图

结构进行表征; 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, AVATAR360, Nicolet, 美国)分析样品的化学变化; 超导量子干涉仪(SQUID, MPMS XL5, Quantum Design, 美国)对样品的磁学性质进行测量.

2 结果与讨论

2.1 相及成分的对比分析

图 2(a)中曲线 I 和 II 分别代表 Fe_3O_4 纳米实心球与 γ - Fe_2O_3 纳米空心球的 XRD 衍射图谱, 图中标注了衍射峰以及相应的米勒指数, 在两条曲线中均可以看到衍射峰(220), (311), (400), (422), (511)和(440), 曲线 I 中还出现了(111)与(222)峰, 曲线 I 中的这些峰位与标准立方尖晶石结构的 Fe_3O_4 标准图谱中的一致(JCPDS No. 65-3107, $a=8.375\sim8.391$ Å), 并且从精修后的衍射花样求得立方晶胞参数为 8.3905 Å; 图 2(a)中曲线 II 为 γ - Fe_2O_3 纳米空心球的 XRD 衍射图谱, 除了没有出现明显的(111)与(222)峰之外, 其衍射花

图 2 (a) Fe_3O_4 纳米实心球(曲线 I)和 γ - Fe_2O_3 纳米空心球(曲线 II)的 XRD 谱图; (b) 衍射峰(311)的高分辨 XRD 谱图

样中出现了 Fe_3O_4 衍射花样所没有的衍射峰(210), (211), (321)与(421)等, 进一步从高分辨衍射峰(311)(图 2(b))中可以看到, 相对于 Fe_3O_4 纳米实心球的衍射花样, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米空心球的 XRD 有一定偏移, 但与标准的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS No. 39-1346, $a=8.347\sim 8.351$ Å) 峰位一致, 且从精修后的衍射花样求得立方晶胞参数为 8.3469 Å, 根据谢乐公式, 可以从最强峰(311)计算所得 Fe_3O_4 纳米实心球与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米空心球的平均晶粒尺寸分别为 15 与 5 nm (参考值). X 射线散射能谱(EDS)(图 3)显示, 能谱中除了含有少量金元素(来自样品表面的喷金)、铜元素(来自样品台)与碳元素(来自衬底导电胶)之外, 主要由氧元素与铁元素组成, 通过定量分析, 氧/铁原子比为 $60.14/39.86 \approx 3/2$, 由此可证实所得产物为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

2.2 形貌分析

图 4 显示用 SEM 与 TEM 观察所得 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形貌与尺寸大小. 低倍 SEM 图片如图 4(a)所示, 从图中可以看到, 得到的样品分散性良好; 在高放大倍数下(图 4(b)), 我们观察到类似于半球状或碗状的壳层破碎的球, 同时观察到破碎的球内部黑色与外部白色形成鲜明对比, 初步说明空心结构的存在; 通过用 TEM 进一步观察, 图 4(c)中黑色外缘与白色中心明显的电子密度差, 更进一步证实了所制备的样品为纳米空心球, 与 SEM 所得结果相符; 在 HRTEM 照片(图 4(d))中, 可以计算出空心结构的直径大约为 220 nm, 壳层厚度为 50 nm, 同时测量出空心球是由许多尺寸~15 nm 的次级纳米颗粒组成, 说明纳米空心球为多晶相. 与 Fe_3O_4 纳米实心球相比, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米空心球直径变大, 说明在相变反应过程中样品形貌发生了变化.

由于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心纳米球具有较大的比表面积, 因此在药物传输领域具有潜在的应用. 图 5(a)是单个空心球的高分辨照片, 可以看到空心球是由晶粒堆砌而成, 从图中的两个平行箭头之间可以看到晶粒堆砌后留下的空隙, 这些空隙与中间的空心结构是连通的. 图 5(b)是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心纳米球的氮气吸附曲线和孔径分布曲线(图 5(b)内插图), 该曲线可以被划分为第Ⅲ类曲线. 孔径分布曲线显示我们所得到的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心球孔径为 130 Å, 高分辨照片与氮气吸附曲线证明了微孔结构的存在, 因此所得的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 空心纳米球具有一定的载药能力.

图 6(a)和(b)分别是图 4(d)和 5(a)中圆形区域的高分辨图片, 图 5(a)中晶格面间距分别为 0.241, 0.182 和 0.147 nm, 与标准卡片(JCPDS No. 39-1346)的(222), (421)和(440)晶面间距极为接近. 根据 XRD 图谱, 我们把用软件(Jade5.0)计算出所得样品的晶面间距与标准的 Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶面间距进行了对比(见表 1), 确定所得样品为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米空心球. 选区电子衍射(SEAD)的衍射环表明 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为多晶相, 与 TEM 所观察到的多晶相结果一致. 图 5(b)中白色曲线环内为一个次级晶粒, 可以看到次级晶粒内有很多沿不同方向生长的初级晶粒, 并且这些初级晶粒的尺寸都约为 5 nm, 与 XRD 所示结果一致. 由于次级晶粒的晶界比较明显, 初步判定在反应过程中 5 nm 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒是由 15 nm 的 Fe_3O_4 晶粒氧化裂解而成.

2.3 形成机理分析

为了研究反应过程中 HNO_3 以及 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 对最终产物的影响, 分别对实验中各个阶段的物质进行了 FT-IR 光谱表征. 从图 7 中可以看出, Fe_3O_4 在经两

图 3 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米空心球 EDS 图

图 4 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米空心球的(a)低倍 SEM 图、(b)高倍 SEM 图和(c)低倍 TEM 图; (d) 单个纳米空心球的高倍 TEM 图

表 1 合成的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米空心球与标准的 Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶面间距对比

晶面	制备 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{nm})$	标准 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{nm})$	标准 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{nm})$
111	0.4821	0.4844	0.4822
220	0.2940	0.2966	0.2953
311	0.2510	0.2530	0.2518
222	0.2408	0.2422	0.2412
400	0.2085	0.2097	0.2088
422	0.1673	0.1713	0.1704
511	0.1605	0.1615	0.1607
440	0.1474	0.1483	0.1476
620	0.1322	0.1327	0.1320
533	0.1274	0.1279	0.1273

步处理后, 根据相对强度计算, 表面基团的数量有微小的变化, 而种类并未发生明显的改变, 其中 3454 cm^{-1} 的吸收峰来自于 O-H 的伸展振动, 3128 与 3022 cm^{-1} 强烈的吸收峰是 C-H 的特征峰, 1739 , 1704 与 1640 cm^{-1} 峰位分别对应于 C=O 伸展振动与 H_2O 面内变形振动, 1400 cm^{-1} 尖锐的吸收峰是由 CH_3 面内变形震动引起的, 同样 1116 cm^{-1} 对应于 C-O 伸展振动, 833 和 781 cm^{-1} 对应于面外变形震动 C-H, 570 cm^{-1} 对应于 Fe-O 伸展振动. 这些基团大都来自于柠檬酸钠, 而文献报道柠檬酸钠是具有良好相容性的物质^[28], 这为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米空心球的表面伪装奠定了基础, 使 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米空心球更容易通过肾脏, 肝或其他途径排除. 总之, FT-IR 光谱说明 HNO_3 以及 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 在反应过程中只是提供酸性环境及起氧化剂的作用, 并不能对表面化学性质造成影响, 这也预示所得的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米空心球具有良好的水溶性.

由于反应过程中影响空心结构形成的条件比较多, 所以我们对反应过程逐一加以分析, 首先分析水热反应阶段, 该实验是参照修正实验进行的^[28-30], 反应时间为 8 h, 实验重复 3 次, 得到的样品均是实心 Fe_3O_4 纳米球, 其 TEM 照片如图 8(a)所示, 这些实心纳米球是 Fe_3O_4 晶粒的无序堆集体, 晶粒尺寸~15 nm. 其次是酸处理阶段, 经过硝酸处理的 Fe_3O_4 实心纳米球, 其 TEM 照片显示形貌没有发生变化(图 8(b)). 于是可以断定空心结构的形成来自超声氧化阶段. 众所周知, 在酸性情况下, 硝酸铁具有氧化性. 对比实验证明, 没有经 HNO_3 处理的 Fe_3O_4 纳米实心球, 超声后得不到 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米空心球, 而经过 HNO_3 处理的 Fe_3O_4 纳米实心球, 超声后形成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米空心

图 5 (a) 单个纳米空心球的高倍 TEM 图(平行箭头之间为孔结构); (b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米空心球的氮气吸附曲线与孔径分布曲线(内插图)

图6 (a) HRTEM图(选区部位见图3(d))与SAED(右上);
(b) HRTEM图(来自图4(a)中的选区)

图7 FT-IR光谱

曲线a: Fe_3O_4 纳米实心球; 曲线b: HNO_3 处理过的 Fe_3O_4 纳米实心球; 曲线c: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米空心球

图8 (a) 水热反应产生的 Fe_3O_4 纳米实心球和(b) 硝酸处理后的 Fe_3O_4 纳米实心球的TEM照片

球. 根据 NO_3^- 的性质并结合实验中所观察到的棕红色现象, 我们推测反应如下:

在合成过程中, 反应物由实心球状的 Fe_3O_4 变成空心球状的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 尺寸直径由原来的 160 nm 增大到 180~250 nm, 而在产生空心结构后, 延长处理时间可能会造成结构的坍塌.

美国伊利诺伊大学 Suslick 研究小组^[31,32]曾经报道过超声化学合成的3个作用: (1) 爆破气泡内的温度高达 5000℃; (2) 气泡与液体交界面的温度 $T > 1900^\circ\text{C}$; (3) 在以上两个环境下产生的溶液的温度, 加上声空化效应产生的大量的冲击波与热, 使表面区纳米粒子发生高速碰撞而加速 Fe_3O_4 的氧化与相转变. 为了观察实验中样品的形貌变化, 我们分别在 0.5 和 2 h 用 TEM 观察了样品的形貌, 发现空心球的大致形成过程如下图(图9)所示, 经 HNO_3 处理后, 水热反应生成的 Fe_3O_4 纳米实心球表面附带了 H^+ , 在超声过程中 Fe_3O_4 纳米实心球表面的晶粒发生氧化裂解, 促使了部分晶粒间隙的产生; 之后, 在 Fe_3O_4 晶粒中存在向外扩散速率较大的 Fe^{2+} 与向内扩散速率较小的 H^+ , NO_3^- 在两者交界处发生氧化还原反应, 原来的 15 nm 的 Fe_3O_4 晶粒氧化裂解成为 5 nm 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒, 实心球由内到里开始形成空心结构. 经过 2 h, Fe_3O_4 向 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 转化完全, 形成了空心球结构. Sun 研究小组^[33]曾报道在真空 X 光照射下铁纳米球经柯肯达尔效应转化为 Fe_3O_4 纳米空心球. 同样的原理, 我们用 Fe_3O_4 纳米实心球经过超声氧化得到了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米空心球, 具体过程如图9所示.

2.4 磁性研究

用 SQUID 对所得的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米空心球的磁学性质进行表征, 图 10(a) 为样品的室温磁化曲线, 磁化曲线数据显示样品的比饱和磁矩为 53 emu/g, 比 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒大 20 emu/g^[34], 并且在零磁场没有滞后现象, 说明所得 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米空心球在 300 K 下为超顺磁性, 这种现象和以前其他研究小组的报道一致^[35].

图9 Fe_3O_4 纳米实心球形成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米空心球的过程

正如前面提到的, 纳米空心球是由实心纳米球在酸性条件下发生柯肯达尔效应而成的空心结构. 按照铁磁理论, 低于临界尺寸的磁性纳米颗粒将会表现出超顺磁性. 在 300 K 时, 根据理论公式 $KV = 25 kT$ (K , V , k 和 T 分别代表各向异性常数、晶粒体积、波尔兹曼常数和绝对温度), 计算得到的临界尺寸大约在 30 nm 左右. 实验中所合成的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米空心球由尺寸为 5 nm 的初级纳米晶粒组成, 所以纳米晶粒应该是超顺磁性的, 但是由纳米晶粒团聚成的纳米空心球所表现出来的也是超顺磁性, 这可能与纳米空心球的磁有序有关, 其更进一步研究工作还在进行中.

此外, 优异的磁学性质说明所合成的纳米空心球具有很强的磁响应和易分离性. 图 10(b)显示了所合成的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米空心球分散在稀硝酸中的照片, 在外加磁场后, 能够以磁流体的形态被分离出来(图 10(c)), 在撤去磁场后, 经轻微的震荡能重新分散于稀硝酸(图 10(d)). 我们又将 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米空心球分散于水中, 得到同样的效果. 说明所合成的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米空心球能良好地分散于酸性和水溶液, 不会被稀酸所溶解, 并且不会在 36 h 内产生沉降, 表明其具有良好的化学稳定性及分散性.

3 结论

本实验中间原料为 Fe_3O_4 纳米实心球, 在随后的超声氧化过程中, Fe_3O_4 实心球与酸性硝酸铁溶液发生氧化还原反应, 由于离子扩散速率不同, 最终球内部出现空心结构, 这种现象可以用柯肯达尔效应来解释. 与高温退火法相比, 该方法所需温度更低, 在

图 10 (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米空心球的磁化曲线; (b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米空心球分散在稀硝酸中的光学照片; (c) 外加磁场 10 min 后的光学照片; (d) 撤去外加磁场轻微摇晃后的光学照片

常温下就能得到产品, 并且制备的超顺磁 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米空心球能很好地溶于酸和水溶液, 这在磁流体和药物运输等领域中具有潜在应用. 虽然利用超声法合成纳米颗粒的方法已经有多次报道^[36,37], 但与本实验合成出空心纳米结构的水热/超声两步法相比, 后者更具有环保性、可控性. 由于超声法能够促使物质发生相变或产生空心结构, 我们相信本文提到的合成方法对其他纳米结构材料的控制合成也具有一定的启发性.

参考文献

- 曹晓辉, 谭玉琢, 孟锦宏, 等. $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 $\gamma\text{-FeOOH}$ 分别制备 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的形成历程及磁性能对比. 科学通报, 2010, 55: 274–280
- 林晓芬, 陈爱政, 王士斌. 磁性氧化铁纳米颗粒的生物相容性研究进展. 科学通报, 2011, 56: 2223–2228
- Zhang D Y, Zhang W Q, Cai J. Magnetization of microorganism cells by thermal decomposition method. Sci China Tech Sci, 2011, 54: 1275–1280
- Huang H W, Yu Q, Peng X S, et al. Single-unit-cell thick Mn_3O_4 nanosheets. Chem Commun, 2011, 47: 12831–12833
- Cong H P, Yu S H. Shape control of cobalt carbonate particles by a hydrothermal process in a mixed solvent: An efficient precursor to nanoporous cobalt oxide architectures and their sensing property. Cryst Growth Des, 2009, 9: 210–217
- Lioz E, Gregory L, Leonid F. Optical and magnetic properties of conjugate structures of PbSe quantum dots and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles. ChemPhysChem, 2009, 10: 2235–2241
- McBain S C, Yiu H H P, Haj A El, et al. Polyethyleneimine functionalized iron oxide nanoparticles as agents for DNA delivery and transfection. J Mater Chem, 2007, 17: 2561–2565

- 8 李剑玲, 李德才, 张少兰, 等. 纳米 Fe_3O_4 颗粒磁性的影响因素分析. 科学通报, 2010, 55: 2753–2760
- 9 田兰香, 曹长乾, 刘青松, 等. 马脾铁蛋白磁性纳米颗粒的低温磁学性质研究. 科学通报, 2010, 55: 2312–2320
- 10 Drofenik M, Kristlb M, Makovec D, et al. Sonochemically assisted synthesis of zinc-doped maghemite. *Ultrason Sonochem*, 2008, 15: 791–798
- 11 Li H Y, Michael T K, Karl B S, et al. Determination of anisotropy constants of protein encapsulated iron oxide nanoparticles by electron magnetic resonance. *J Magn Magn Mater*, 2009, 321: 175–180
- 12 Xi D, Luo X P, Lu Q H, et al. The detection of HBV DNA with gold-coated iron oxide nanoparticle gene probes. *J Nanopart Res*, 2008, 10: 393–400
- 13 Blanca G, Edurado R H, Maria Jose F, et al. Covalently bonded dendrimer-maghemite nanosystems: Nonviral vectors for *in vitro* gene magnetofection. *J Mater Chem*, 2011, 21: 4598–4604
- 14 Mikhail V A, Emmanuelle D, Guillaume M, et al. Small-angle neutron scattering analysis of a water-based magnetic fluid with charge stabilization: Contrast variation and scattering of polarized neutrons. *J Appl Cryst*, 2009, 42: 1009–1019
- 15 Pan Z Y, Hua L, Qiao Y X, et al. Nanostructured maghemite-supported silver catalysts for styrene epoxidation. *Chin J Catal*, 2011, 32: 428–435
- 16 Jhunu C, Yousef H, Chen C J. Size dependent magnetic properties of iron oxide nanoparticles. *J Magn Magn Mater*, 2003, 257: 113–118
- 17 Park J, An K J, Hwang Y S, et al. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nat Mater*, 2004, 3: 891–895
- 18 Takuya N, Hironori I, Tetsuya O. Preparation of iron oxide nanoparticles via successive reduction-oxidation in reverse micelles. *Chem Lett*, 2003, 32: 1166–1167
- 19 Sreeja V, Joy P A. Microwave-hydrothermal synthesis of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles and their magnetic properties. *Mater Res Bull*, 2007, 42: 1570–1576
- 20 Ray I, Chakraborty S, Chowdhury A, et al. Room temperature synthesis of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by sonochemical route and its response towards butane. *Sens Actuator B-Chem*, 2007, 130: 882–888
- 21 John B, Krishna R, Jordan S, et al. Tuning of the crystallite and particle sizes of ZnO nanocrystalline materials in solvothermal synthesis and their photocatalytic activity for dye degradation. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 13844–13850
- 22 Sujith P, Edward G. A facile solvothermal route to photocatalytically active nanocrystalline anatase TiO_2 from peroxide precursors. *Solid State Sci*, 2008, 10: 864–872
- 23 Luo B, Xu S, Ma W, et al. Fabrication of magnetite hollow porous nanocrystal shells as a drug carrier for paclitaxel. *J Mater Chem*, 2010, 20: 7107–7113
- 24 Wei M Z, Huo J Z. Preparation of Cu_2O nanorods by a simple solvothermal method. *Mater Chem Phys*, 2010, 121: 291–294
- 25 Néel L, Ann G. Influence of thermal fluctuations on the magnetization of ferromagnetic small particles. *C R Acad Sci Paris*, 1949, 228: 664–678
- 26 Mornet S, Vasseur S, Grasset F, et al. Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy. *J Mater Chem*, 2004, 14: 2161–2175
- 27 Guan J G, Mou F Z, Sun Z G, et al. Preparation of hollow spheres with controllable interior structures by heterogeneous contraction. *Chem Commun*, 2010, 46: 6605–6607
- 28 Liu J, Sun Z K, Deng Y H, et al. Highly water-dispersible biocompatible magnetite particles with low cytotoxicity stabilized by citrate groups. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 121: 5989–5993
- 29 Cheng W, Tang K B, Qi Y X, et al. One-step synthesis of superparamagnetic monodisperse porous Fe_3O_4 hollow and core-shell spheres. *J Mater Chem*, 2010, 20: 1799–1805
- 30 Ge J P, Hu Y X, Biasini M, et al. Superparamagnetic magnetite colloidal nanocrystal clusters. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 4342–4345
- 31 Cabot A, Puentes A F, Shevchenko E, et al. Vacancy coalescence during oxidation of iron nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 10358–10360
- 32 Thomas J M, Ronald A R, Pierre D M, et al. Comparison of multibubble and single-bubble sonoluminescence spectra. *Phys Rev Lett*, 1995, 75: 2602–2605
- 33 Peng S, Sun S H. Synthesis and characterization of monodisperse hollow Fe_3O_4 nanoparticles. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 4155–4158
- 34 Yamaura M, Camilo R L, Sampaio L C, et al. Preparation and characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. *J Magn Magn Mater*, 2004, 279: 210–217
- 35 Sreeja V, Joy P A. Microwave-hydrothermal synthesis of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles and their magnetic properties. *Mater Res Bull*, 2007, 42: 1570–1576
- 36 Okitsu K, Ashokkumar M, Grieser F. Sonochemical synthesis of gold nanoparticles: Effects of ultrasound frequency. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 20673–20675

- 37 Kumar R V, Koltypin Y, Cohen Y S, et al. Preparation of amorphous magnetite nanoparticles embedded in polyvinyl alcohol using ultrasound radiation. *J Mater Chem*, 2000, 10: 1125–1129

Synthesis of γ -Fe₂O₃ hollow nanospheres by hydrothermal/ultrasonic approaches and their magnetism study

ZHU GongYu¹, ZHOU ShaoMin¹ & YUAN XianYou²

¹Key Laboratory for Special Functional Materials of the Ministry of Education, Henan University, Kaifeng 475004, China;

²Department of Biology and Chemistry, Hunan University of Science and Engineering, Yongzhou 425100, China

Combine the advantages of hydrothermal approach and ultrasonic method, Fe₃O₄ solid nanospheres with grain sizes of ~15 nm are prepared by hydrothermal approach. Then treat these Fe₃O₄ solid nanospheres with acid and finally sonicate in ferric nitrate solution, γ -Fe₂O₃ hollow nanospheres with grain size of ~5 nm are obtained. X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive spectrometer (EDS), scanning electron/transmission electron microscopy (SEM/TEM), nitrogen adsorption and pore size distribution (BJH) prove that the sample is high purity γ -Fe₂O₃ hollow nanospheres with pore structure. Superconducting quantum interference device and stability experiment demonstrate that γ -Fe₂O₃ hollow nanospheres are superparamagnetism with a high saturation magnetization and chemical stability at room temperature.

nanostructures, hollow nanosphere, superparamagnetism

doi: 10.1360/972011-1940