

核/壳结构磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 纳米粒子的制备及表征

闵洁, 何丽华, 郑荣, 苏红莹*, 支云飞, 陕绍云
(昆明理工大学化学工程学院, 云南昆明 650500)

摘要:在 Triton X-100/正己醇/环己烷/水反相微乳液体系中, 分别采用一步法和两步法制备具有核/壳结构的磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 复合纳米粒子。考察了搅拌方式和超声条件对一步法产物结构、形貌的影响, 并与两步法进行了对比研究。通过 XRD、FT-IR、DLS、TEM 和 VSM 对复合颗粒进行了表征。结果表明, 反相微乳液体系下, 一步法获得的纳米粒子团聚严重、无明显核/壳结构, 且搅拌方式和超声因素对产物微观结构影响较小; 而采用两步法可以获得形貌规整的核/壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 复合纳米粒子, 其室温下的磁滞回线呈超顺磁性, 饱和磁化强度为 37.8 emu/g 。

关键词:复合材料; 二氧化硅; 纳米粒子; 反相微乳液; 核/壳结构; 一步法; 两步法

中图分类号: TB333

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)02-0146-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.02.028

Preparation and characterizations of core-shell structural $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ magnetic nanoparticles

MIN Jie, HE Li-hua, ZHENG Rong, SU Hong-ying*, ZHI Yun-fei, SHAN Shao-yun

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: Core-shell structural $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ magnetic composite nanoparticles are prepared in Triton X-100/hexanol/cyclohexane/water based inverse microemulsion system by means of one-step method and two-step method, respectively. Effects of stirring mode and ultrasonic condition on the structure and morphology of the products by one-step method are investigated and compared with that by two-step method. The resulted nanoparticles are characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-infrared spectroscopy (FT-IR), dynamic laser light scattering (DLS), transmission electron microscopy (TEM) and vibrating sample magnetometer (VSM). Results indicate that nanoparticles obtained by one-step method aggregate strongly and have no obvious core/shell structure, and stirring mode and ultrasonication have little influence on the microstructure of the products. Moreover, regular core-shell structural $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ nanoparticles can be obtained by two-step method, and the hysteresis loop at room temperature show a superparamagnetic behavior with saturation magnetization of $37.8 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words: composites; SiO_2 ; nanoparticles; inverse microemulsion; core-shell structure; one-step method; two-step method

磁性材料在医药科学、催化、磁流体、生物技术和生物医学等方面有着广泛的应用。其中, 具备特殊物理化学性质的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子因在生物医学领域具有广阔的应用前景, 且可作为抗肿瘤治疗的活化剂、成像对比剂和靶向药物载体而备受关注^[1-2]。但是, 表面裸露的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子存在有氧环境下化学性质不稳定、比表面积高且易团聚等问题, 导致其难以直接被应用^[3-4]。无定形二氧化硅因具有低毒性、高亲水性、强吸附性、表面多羟基以及良好的血液相容性等特点, 是目前常用于对磁性纳米粒子进行表面修饰的一种无机材

料^[5-8]。表面包覆 SiO_2 后的 Fe_3O_4 纳米粒子不仅能够稳定地分散在水溶液中, 而且 SiO_2 壳层表面的多羟基对 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 复合颗粒的进一步功能化十分有利^[9-10]。

目前制备核/壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 复合纳米颗粒常用的方法主要有溶胶-凝胶法和反相微乳液法^[11-12]。其中, 采用反相微乳液法制备得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 复合颗粒的粒径形貌可控且表面光滑^[13]。反相微乳法通常是先将油相和表面活性剂混溶, 再加入水相, 油相中表面活性剂的亲水基在水相表面团聚形成胶束; 碱性条件下, 正硅酸乙酯在油

收稿日期: 2020-03-19; 修回日期: 2020-12-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(51503090)

作者简介: 闵洁(1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向为纳米材料, 1342731625@qq.com; 苏红莹(1986-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为生物材料, 通讯联系人, hongyingsu@kmust.edu.cn。

相和纳米水核的界面上进行水解缩合反应,最终,在 Fe_3O_4 纳米粒子表面形成 SiO_2 壳层^[14-15]。在连续的过程中进行 Fe_3O_4 制备和 SiO_2 包覆被称为一步法。先采用化学共沉淀法制备 Fe_3O_4 作为种子,再在种子表面进行 SiO_2 包覆被称为两步法。相对于两步法,一步法操作简便,但是可能出现纳米粒子之间团聚的现象,无法形成均匀分散的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米粒子。两步法则可以获得稳定分散的 Fe_3O_4 纳米粒子水溶液,但此条件下容易出现 Fe_3O_4 内核纳

米粒子之间团聚的现象^[16]。

笔者以环己烷为油相、Triton X-100 为表面活性剂、铁源为水相、正硅酸乙酯为硅源,分别采用一步法和两步法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 复合纳米粒子,其反应过程示意图如图 1 所示。同时,考察了搅拌方式、超声条件对一步法制备得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 复合纳米颗粒的粒径、结构和形貌的影响,并对比了 2 种方法和不同条件下所获得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 复合纳米粒子的粒径、结构和形貌。

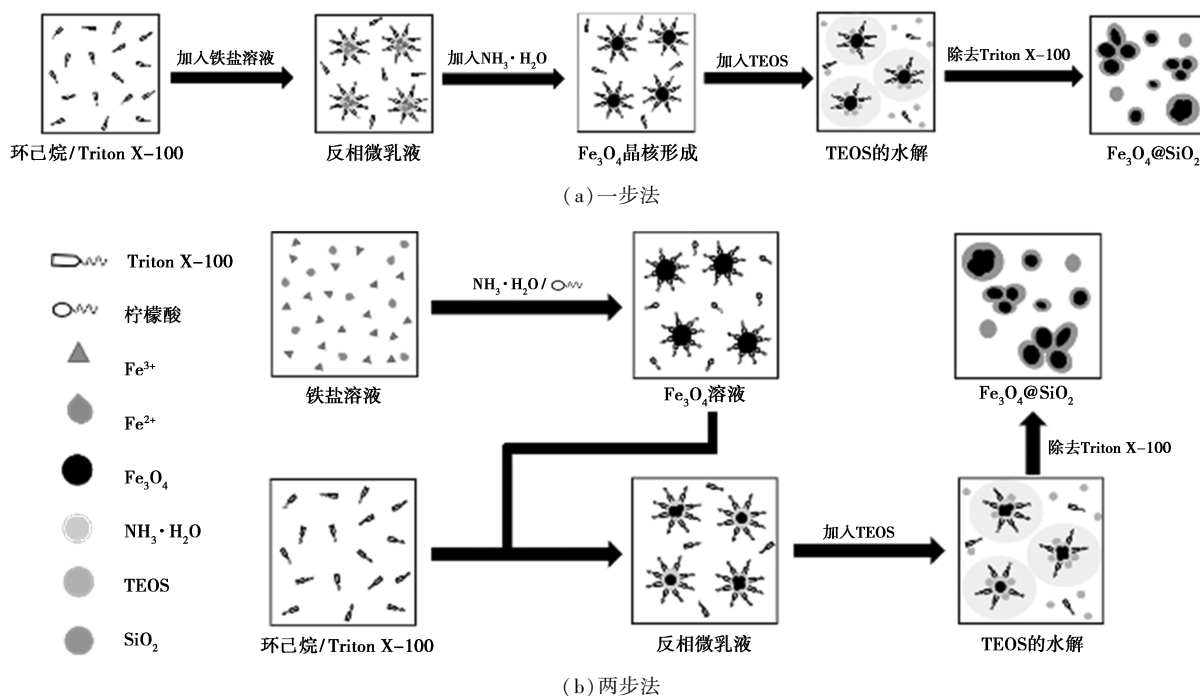


图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 的反应过程示意图

1 材料与试剂

1.1 材料

透析袋,截留分子质量为 7 000 Da,上海绿鸟科技发展有限公司生产。实验用水为陶氏水处理设备工程有限公司生产的 TS-DI-10L/H 型设备产出的超纯水,电阻为 18.5 M Ω 。

1.2 仪器及试剂

Bruker D8 Advance A25X 型 X 射线衍射仪(XRD)、VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),德国 Bruker 公司生产;JEOL JEM-2100F 型场发射透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社生产;Mastersizer 2000 型动态激光光散射仪(DLS),英国马尔文仪器有限公司生产;PPMS-9 型振动样品磁强计(VSM),美国 Quantum Design 公司生产。

六水氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 纯度 $\geq 98\%$)、四水

氯化亚铁($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 纯度 $\geq 99\%$)、Triton X-100 ($\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{O}_{11}$, 纯度 AR), SIGMA-ALDRICH 生产;环己烷(C_6H_{12}), AR, 天津市风船化学试剂科技有限公司生产;正己醇($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$), 纯度 98%, 上海阿拉丁有限公司生产;柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), 纯度 AR, 天津市风船化学试剂科技有限公司生产;氨水, 体积比为 25%, 纯度 AR, 四川西陇化工有限公司生产;正硅酸乙酯, 体积分数为 98%, AR, SIGMA-ALDRICH 生产。

2 实验方法

2.1 一步法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$

将 0.682 5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.248 8 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1.25 mL 无氧水,配置成铁盐溶液。向 100 mL 三口烧瓶中加入 6 mL Triton X-100、5.5 mL 正己醇和 30 mL 环己烷。在氩气保护、强烈搅拌(机械搅拌/磁力搅拌)的条件下,将铁盐溶液逐滴加入油相中,超声 10 min,再加入 2 mL 氨水反应

2 h。撤掉氩气保护,向所得溶液中继续加入 0.5 mL 氨水,每隔 1 h 加入 0.5 mL 正硅酸乙酯,共加 4 次,继续搅拌 12 h 得棕黄色乳液,离心,分别用无水乙醇和去离子水交替清洗数次后用磁铁分离。

2.2 两步法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$

2.2.1 Fe_3O_4 的制备

将 1.931 g 柠檬酸溶于 2 mL 无氧水中待用;向三口烧瓶中加入 60 mL 无氧水,在氩气保护和剧烈搅拌的条件下,分别加入 2.703 0 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.000 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,逐滴加入氨水,直至溶液 pH 达到 8~9。加热至 80℃,反应 30 min 后,逐滴加入 2 mL 柠檬酸溶液,保持反应 1.5 h;最后,将反应所得溶液置于透析袋中对水透析 4 d 后,保存备用。

2.2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米微粒的制备

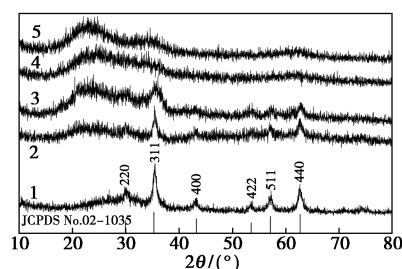
向 100 mL 两口烧瓶中加入 6 mL Triton X-100、5.5 mL 正己醇和 30 mL 环己烷后,逐滴加入 1 mL Fe_3O_4 溶液,然后加入 0.5 mL 氨水,再加入 0.5 mL 正硅酸乙酯,搅拌 12 h,离心,分别用无水乙醇和去离子水交替清洗数次后用磁铁分离。

3 结果与分析

3.1 样品的 XRD 分析

Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 的 XRD 图谱如图 2 所示。由图 2 中谱线 1 可以看出, Fe_3O_4 具有较尖锐的衍射特征峰,分别位于 2θ 为 30.1、35.5、43.1、53.5、57.2、62.7°,与标准谱图对比后发现,这些较尖锐的衍射峰是具备尖晶石结构的 Fe_3O_4 晶体的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面特征衍射峰(JCPDS 卡号 02-1035)。说明 Fe_3O_4 纳米粒子结晶完整。由图 2 中谱线 2 可以看出,两步法得到的样品分析图谱中的峰型尖锐,通过对比可以发现,两步法所得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 与 Fe_3O_4 晶体的出峰位置和晶面特征衍射峰一致。说明两步法生成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米颗粒仍保持 Fe_3O_4 纳米粒子的完整晶型。

由图 2 中谱线 3~谱线 5 可以看出,在 2θ 为 22.3°附近出现的衍射峰是无定形 SiO_2 的宽化非晶衍射峰。磁力搅拌的 Fe_3O_4 晶体的特征衍射峰比机械搅拌和超声的要强。这是因为磁力搅拌的 Fe_3O_4 晶型更好。另外,一步法无法形成良好的晶型,这是由于一步法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米颗粒的过程是在常温下进行,常温的环境不适合 Fe_3O_4 晶核生长^[14]。而两步法 Fe_3O_4 的制备过程是在 80℃ 的环境下进行的,其晶核得到了较好的生长。

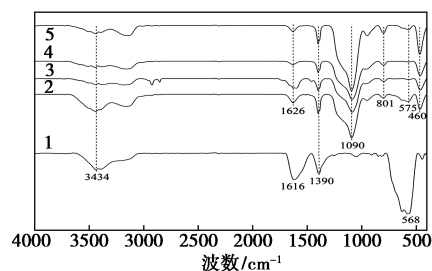


1— Fe_3O_4 ; 2—两步法; 3—磁力搅拌; 4—机械搅拌; 5—超声

图 2 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 的 XRD 图谱

3.2 样品的 FT-IR 分析

Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 的红外光谱如图 3 所示。由图 3 中谱线 1 可以看出,在 568 cm^{-1} 处对应的是 Fe_3O_4 的 Fe—O 伸缩振动峰, 1616 cm^{-1} 和 1390 cm^{-1} 处均是羟基(—OH)的弯曲振动峰,而 3434 cm^{-1} 处的吸收峰对应的是羟基(—OH)伸缩振动^[15]。从图 3 中谱线 2~谱线 5 可以看出, Fe_3O_4 被 SiO_2 包覆后,Fe—O 伸缩振动峰从原来的 568 cm^{-1} 处移到了 575 cm^{-1} 处,发生了“红移”^[16];在 460 cm^{-1} 处出现的吸收峰是由 Si—O 的弯曲振动造成。在 801 cm^{-1} 处对应的是 Si—O 的对称伸缩振动峰;在 1090 cm^{-1} 处对应的是 Si—O 的反对称伸缩振动峰; 1626 cm^{-1} 处出现的吸收峰是吸附水羟基弯曲振动所形成。由此可见, SiO_2 层有效包覆了 Fe_3O_4 纳米粒子。



1— Fe_3O_4 ; 2—两步法; 3—磁力搅拌; 4—机械搅拌; 5—超声

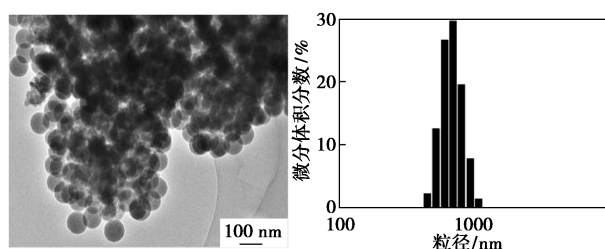
图 3 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 的红外图谱

3.3 样品的微观结构和粒径分布

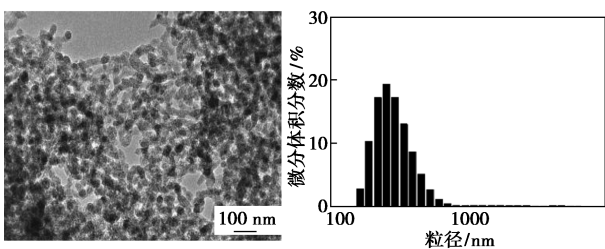
$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 复合纳米粒子的 TEM 照片及其粒径分布如图 4 所示。从图 4(a) 可见,磁力搅拌条件下获得的样品的 DLS 平均粒径为 $(704.7 \pm 132.6) \text{ nm}$, 该样品中出现大量块状黑色团聚的 Fe_3O_4 , 这是由于反应过程中形成的 Fe_3O_4 纳米粒子尺寸很小且相互之间存在磁力作用,使得其自身容易出现团聚,而表面活性剂 Triton-X100 和正己醇又不能对 Fe_3O_4 起到很好的分散作用。另外,出现了大量均匀的球形 SiO_2 纳米粒子,这是因为 Fe_3O_4 粒子与磁力搅拌

器和磁子之间产生磁作用,形成团聚体,导致水解后的 TEOS 无法对 Fe_3O_4 进行包覆,最终以大量 SiO_2 纳米粒子形式出现。从图 4(b)中可以看出,机械搅拌条件下所获得样品的 DLS 平均粒径为 $(360.4 \pm 428.4) \text{ nm}$,其平均粒径小于磁力搅拌,但是颗粒大小不均一,这是机械搅拌不均匀所导致。由图 4(c)可见,超声条件下所获得样品的 DLS 平均粒径为 $(866.1 \pm 177.8) \text{ nm}$,粒径较大,但颗粒大小均一,这是超声产生的大量热使 Fe_3O_4 纳米粒子发生团聚所致^[11]。由图 4(a)~图 4(c)可见,在反相微乳液体系下,通过一步法制备得到的复合颗粒存在严重的团聚现象,且均未形成良好的核/壳结构。

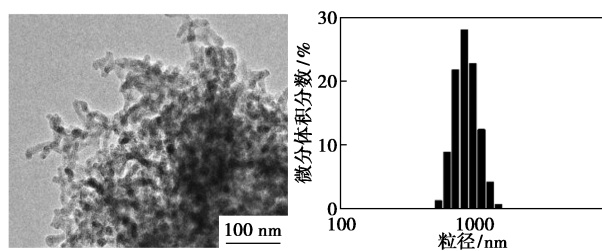
由图 4(d)可知,两步法制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 复合颗粒具有良好且均匀的核/壳结构。其内部黑色部分为 Fe_3O_4 ,外部颜色较浅的为 SiO_2 壳层,壳层较厚的原因是加入体系的 TEOS 质量浓度高^[11]。图 4(d)中存在 SiO_2 包覆多个 Fe_3O_4 的情况,这是因为反相微乳液体系内 TEOS 的质量浓度过高,粒子表面电位降低且溶液离子强度增大,使得 Fe_3O_4 纳米粒子在被包覆之前出现团聚和失稳现象^[17]。两步法制备得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ DLS 平均粒径为 $(268.4 \pm 33.6) \text{ nm}$,表明其在水中的分散较均一。这是由于在采用两步法制备 Fe_3O_4 的过程中,水溶液中的柠檬酸根吸附在 Fe_3O_4 纳米粒子的表面,起到稳定剂的作用^[18],使得 Fe_3O_4 能够在水中均匀分散,而这也有利于进一步的 SiO_2 包覆。因此,两步法虽然也存在 Fe_3O_4 内核的团聚现象,但是远远弱于一步法,其粒径也小于一步法。



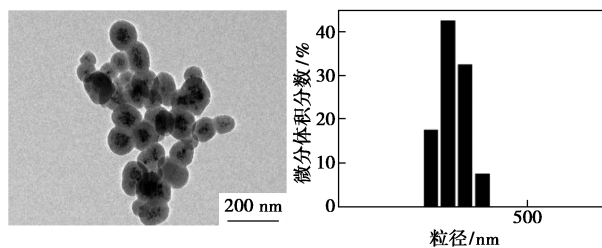
(a) 磁力搅拌



(b) 机械搅拌



(c) 超声

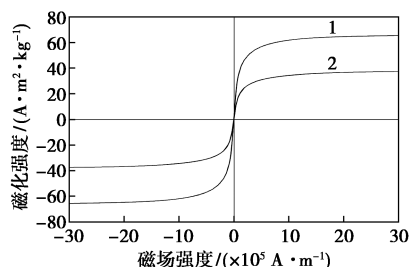


(d) 两步法

图 4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 的 TEM 照片和粒径分布

3.4 磁学性能表征

对两步法获得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米粒子的磁学性能进行表征,并与纯 Fe_3O_4 纳米粒子进行对比,其磁滞回线如图 5 所示。从图 5 中可见,共沉淀法所得 Fe_3O_4 纳米粒子和两步法所得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 复合纳米粒子的磁化强度均随外磁场强度逐渐增大而增强,最后趋于平缓,且矫顽力和剩余磁化强度均趋近于零,表明 Fe_3O_4 纳米粒子以及包覆完 SiO_2 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 复合纳米粒子均具备良好的超顺磁性^[19],且磁饱和强度分别达到 65.5 emu/g 和 37.8 emu/g 。同时,与 Fe_3O_4 纳米粒子相比,包覆完 SiO_2 的复合纳米粒子的磁化强度明显下降,这是由于包覆完 SiO_2 后,复合粒子中 Fe_3O_4 的质量分数相对降低导致的^[20]。

1— Fe_3O_4 ; 2— $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 图 5 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 的磁滞回线

4 结论

(1)在反相微乳液体系中,用一步法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米粒子时,改变搅拌方式和超声因素均无法得到分散性好、尺寸均一且具有良好核/壳结构的产

物。但是,该方法在磁力搅拌条件下所获得的产物优于机械搅拌和超声条件下的产物。

(2)通过一步法和两步法均获得了尖晶石结构的 Fe_3O_4 和无定形 SiO_2 壳层。但是,两步法制备得到的产物在水溶液中分散均一,且 SiO_2 壳层光滑圆整。

(3)采用反相微乳液法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米粒子时,两步法制备得到的产物性能、形貌和分散性均优于一步法。两步法中获得的 Fe_3O_4 纳米粒子和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 复合纳米粒子均具有超顺磁性能,磁饱和强度分别为 65.5 emu/g 和 37.8 emu/g。

参考文献

- [1] Guo S, Li D, Zhang L, *et al.* Monodisperse mesoporous superparamagnetic single-crystal magnetite nanoparticles for drug delivery [J]. *Biomaterials*, 2009, 30(10): 1881-1889.
- [2] Sun C, Lee J S H, Zhang M. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery [J]. *Advanced drug Delivery Reviews*, 2008, 60(11): 1252-1265.
- [3] Lu A H, Salabas E L, Schüth F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(8): 1222-1244.
- [4] 季俊红, 季生福, 杨伟, 等. 磁性 Fe_3O_4 纳米晶制备及应用 [J]. *化学进展*, 2010, 22(8): 60-68.
- [5] Lin Y S, Haynes C L. Impacts of mesoporous silica nanoparticle size, pore ordering, and pore integrity on hemolytic activity [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(13): 4834-4842.
- [6] Dickinson T A, Michael K L, Kauer J S, *et al.* Convergent, self-encoded bead sensor arrays in the design of an artificial nose [J]. *Analytical Chemistry*, 1999, 71(11): 2192-2198.
- [7] Clark H A, Hoyer M, Philbert M A, *et al.* Optical nanosensors for chemical analysis inside single living cells. 1. Fabrication, characterization, and methods for intracellular delivery of PEBBLE sensors [J]. *Analytical Chemistry*, 1999, 71(21): 4831-4836.
- [8] Wang J, Zheng S, Shao Y, *et al.* Amino-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 349(1): 293-299.
- [9] Salgueiriño-Maceira V, Correa-Duarte M A, Spasova M, *et al.* Composite silica spheres with magnetic and luminescent functionalities [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(4): 509-514.
- [10] Morel A L, Nikitenko S I, Gionnet K, *et al.* Sonochemical approach to the synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ core-shell nanoparticles with tunable properties [J]. *ACS Nano*, 2008, 2(5): 847-856.
- [11] Caruso R A, Antonietti M. Sol-gel nanocoating: An approach to the preparation of structured materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(10): 3272-3282.
- [12] Stjern Dahl M, Andersson M, Hall H E, *et al.* Superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites: Enabling the tuning of both the iron oxide load and the size of the nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2008, 24(7): 3532-3536.
- [13] 郑浩然, 刘刚, 吴惠霞, 等. 核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 复合纳米粒子的制备 [J]. *化学研究与应用*, 2010, 22(5): 587-591.
- [14] Ding H L, Zhang Y X, Wang S, *et al.* $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ core/shell nanoparticles: The silica coating regulations with a single core for different core sizes and shell thicknesses [J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(23): 4572-4580.
- [15] Lee J, Lee Y, Youn J K, *et al.* Simple synthesis of functionalized superparamagnetic magnetite/silica core/shell nanoparticles and their application as magnetically separable high-performance biocatalysts [J]. *Small*, 2008, 4(1): 143-152.
- [16] 董景伟, 张志荣, 张畅, 等. 反相微乳液法制备超顺磁性核壳 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米颗粒 [J]. *材料导报*, 2010, 24(z): 166-169.
- [17] 刘冰, 王德平, 姚爱华, 等. 反相微乳液法制备核壳 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米粒子 [J]. *硅酸盐学报*, 2008, 36(4): 569-574.
- [18] Wang L, Bao J, Wang L, *et al.* One-pot synthesis and bioapplication of amine-functionalized magnetite nanoparticles and hollow nanospheres [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2006, 12(24): 6341-6347.
- [19] 薛红涛, 沈水发, 潘海波, 等. 介孔氧化铁的制备与表征 [J]. *无机材料学报*, 2009, 24(3): 577-580.
- [20] 杜雪岩, 马芬, 李芳, 等. $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 磁性纳米粒子的制备及表征 [J]. *兰州理工大学学报*, 2011, 37(2): 28-31.
- [21] Baby T T, Ramaprabhu S. SiO_2 coated Fe_3O_4 magnetic nanoparticle dispersed multiwalled carbon nanotubes based amperometric glucose biosensor [J]. *Talanta*, 2010, 80(5): 2016-2022.
- [22] Gai S, Yang P, Li C, *et al.* Synthesis of magnetic, Up-conversion luminescent, and mesoporous core-shell-structured nanocomposites as drug carriers [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(7): 1166-1172.
- [23] Zhao M, Zheng L, Bai X, *et al.* Fabrication of silica nanoparticles and hollow spheres using ionic liquid microemulsion droplets as templates [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 346(1-3): 229-236.
- [24] Rao K S, El-Hami K, Kodaki T, *et al.* A novel method for synthesis of silica nanoparticles [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 289(1): 125-131.
- [25] Nagao D, Satoh T, Konno M. A generalized model for describing particle formation in the synthesis of monodisperse oxide particles based on the hydrolysis and condensation of tetraethyl orthosilicate [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 232(1): 102-110.
- [26] 汪汉斌, 刘祖黎, 卢强华, 等. 柠檬酸根对纳 Fe_3O_4 颗粒的生长及性能的影响 [J]. *无机化学学报*, 2004, (11): 1279-1283.
- [27] 闫共芹, 王维, 孙志刚, 等. 柠檬酸根辅助多元醇法制备直径和磁性可控的 Fe_3O_4 亚微球 [J]. *物理化学学报*, 2010, 26(11): 3120-3126.
- [28] Sahoo Y, Goodarzi A, Swihart M T, *et al.* Aqueous ferrofluid of magnetite nanoparticles: Fluorescence labeling and magnetophoretic control [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(9): 3879-3885.
- [29] Yu S Y, Zhang H J, Yu J B, *et al.* Bifunctional magnetic-optical nanocomposites: Grafting lanthanide complex onto core-shell magnetic silica nanoarchitecture [J]. *Langmuir*, 2007, 23(14): 7836-7840.
- [30] He R, You X, Shao J, *et al.* Core/shell fluorescent magnetic silica-coated composite nanoparticles for bioconjugation [J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(31): 315601-315607. ■