

单分散四氧化三铁亚微球的合成、表征及磁性研究

张俊豪^①, 孔庆红^②, 陆卫良^①, 刘鹤^①

① 江苏科技大学材料科学与工程学院应用化学系, 镇江 212003;

② 江苏大学环境与工程学院安全工程系, 镇江 212013

E-mail: jhzhang6@mail.ustc.edu.cn

2008-10-04 收稿, 2009-03-11 接受

江苏科技大学高级专业人才启动基金(编号: 35060810)和江苏大学高级专业人才启动基金(编号: 07JDG017)资助项目

摘要 在不使用表面活性剂的条件下, 以 $K_3Fe(CN)_6$ 为铁源, 采用溶剂热合成技术, 于 $200^\circ C$ 反应 24 h 得到亚微球状的 Fe_3O_4 . 产物的物相、微观形貌、结构和表面元素状态分别采用 X 射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜和 X 射线光电子能谱等进行了表征. 结果表明, 产物为面心立方结构、具有单分散性的 Fe_3O_4 亚微球, 平均直径为 170 nm. 通过一系列对比实验研究了反应参数对产物的影响, 发现作为还原剂和溶剂的乙二醇在合成中起着关键的作用; 此外, 反应时间和反应温度也对最终产物产生重要影响. 所得近单分散的 Fe_3O_4 亚微球在室温条件下的磁滞回线表现出铁磁行为, 其饱和磁化率为 60.8 emu/g, 矫顽力为 124.7 Oe.

关键词
溶剂热
亚微球
形貌
饱和磁化率

近些年, 由于形貌和尺寸对材料的化学和物理性质有着重要的影响作用, 微米和纳米材料的形貌和尺寸的控制合成吸引了越来越多科学家们的兴趣. 铁的氧化物, 例如 $\gamma-Fe_2O_3$ 和 Fe_3O_4 , 作为一种重要功能材料, 因为其半金属铁磁性质, 被广泛应用于催化、生物化验、化学传感器、磁流体、颜料、高密度磁记录介质和超顺磁体等领域^[1-7]. 在过去几十年里, 各种制备磁性纳米粒子的方法备受关注. 到目前为止, 已经发展了多种合成方法, 如化学共沉淀法^[8]、油/水乳液法^[9]、声化学法^[10]、喷射分解法^[11]、水热法^[12]、溶剂热法^[13]、弧放电法^[14]、燃烧合成法^[15]和热分解法^[16]等. 尽管自 19 世纪 80 年代早期, Matijevic 报道合成了单分散纳米颗粒以来, 已经有多种方法合成了具有小尺寸分布的磁性颗粒^[17,18], 但产物多是几十纳米的颗粒. 随着现代科学的发展, 为适应生物医药领域特殊需求, 需要合成尺寸合适的磁性颗粒. 很多研究结果表明, 由于磁性纳米材料拥有良好的亲水性和生物相容性, 各种磁性纳米或微米颗粒被认为是生物应用的理想候选, 例如蛋白质和酶固定、细

胞分离、DNA 和 RNA 提纯、免疫测定、药物传送^[19-23]. 因此, 发展新方法合成这样的材料是一个具有挑战的任务.

很多化学合成方法被用于合成单分散磁性 (Fe_3O_4) 颗粒, 磁性颗粒本身的聚集性质仍然是其主要的困难. 近来, 为了阻止这种团聚的性质, 通过 $FeCup_3$, $Fe(acac)_3$ 和 $Fe(CO)_5$ 热分解合成途径得到了具有单分散性而且尺寸可控的磁性纳米颗粒^[24-26]. 虽然合成的磁性纳米颗粒结晶度高、尺寸均匀, 但这些合成路线通常要求复杂的操作或者使用昂贵而有毒的试剂, 因此, 不能应用到大规模的经济生产.

为了实现 Fe_3O_4 纳米结构的大规模的经济生产, 有必要发展一种合适而简单的含铁无机化学试剂合成的方法. 根据李亚栋研究组^[27]报道, 通过溶剂热还原的方法, 合成了直径在 200~800 nm 的单分散的单晶铁氧体微球. 通过相似的方法^[28], 我们采用 $K_3[Fe(CN)_6]$ 作为单源前驱体, 合成了具有高度几何对称性的 Fe_3O_4 微八面体单晶. 本文报道采用 $K_3[Fe(CN)_6]$ 为铁源, 乙二醇为溶剂和还原剂, 合成了

引用格式: 张俊豪, 孔庆红, 陆卫良, 等. 单分散四氧化三铁亚微球的合成、表征及磁性研究. 科学通报, 2009, 54: 1529~1533

Zhang J H, Kong Q H, Lu W L, et al. Synthesis, characterization and magnetic properties of near monodisperse Fe_3O_4 sub-microspheres. Chinese Sci Bull, 2009, 54, doi: 10.1007/s11434-009-0248-6

直径约为 170 nm 的单分散 Fe_3O_4 亚微球.

1 实验

(i) 原料. 分析纯的六氰合铁酸钾($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), 乙二醇($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$)和尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)从上海化学试剂公司购得, 没有进一步提纯.

(ii) 单分散 Fe_3O_4 亚微球的制备. 将 0.65 g $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 0.72 g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 加入到 50 mL 乙二醇中, 搅拌 2 h, 形成均匀的溶液; 然后将黄色混合溶液转移到 60 mL 的聚四氟乙烯高压釜中, 密封, 在 200°C 反应 24 h; 接着, 取出高压釜, 自然冷却到室温, 得到黑色固体产品; 最后将产品离心分离, 并分别用蒸馏水和乙醇洗涤数次, 放在真空干燥箱内 40°C 干燥 4 h.

(iii) 表征. 采用 Rigaku D/max- γ A 型 X 射线粉末衍射(XRD)仪对粉体进行物相分析, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$), 石墨单色器, 管压和电流分别为 40 kV 和 20 mA, 扫描速度 $10.0^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $20^\circ\sim 80^\circ$. 样品表面元素的价态分析采用 VGESCALABMK 型 X 射线光电子能谱(XPS)仪, 射线源为 $\text{Mg K}\alpha$. 样品的微观形貌和结构采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, JEOL JSM-6700F)和透射电子显微镜(TEM, Hitachi H-800 和 JEOL 2010)观察, 电压为 200 kV. 磁性测试采用 BHV-55 型振动样品磁强计, 样品被压实固定在一个小圆柱形的塑料盒内.

2 结果与讨论

采用 XRD 对样品进行物相分析. 图 1(a)是制得

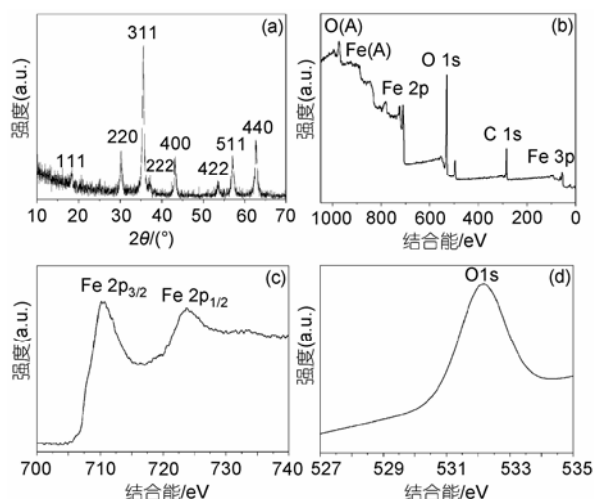


图 1

(a) 单分散 Fe_3O_4 亚微球的 XRD 谱图; (b)~(d) 单分散 Fe_3O_4 亚微球的 XPS 谱图

(PDF卡号; JCPDS 85-1436)对照可知, 各衍射峰的位置可以较好地与标准衍射花样相吻合, 表明产物为面心立方 Fe_3O_4 , 其晶格参数 $a = 8.392 \text{ \AA}$. 由于 Fe_3O_4 亚微球由纳米尺寸的 Fe_3O_4 颗粒组装而成, 导致其XRD峰宽化. 所有衍射花样中没有出现任何杂质的物相峰, 表明产物纯度较高. 为了更好地确认产品的组分, 又采用XPS进行表征. 图 1(b)显示了 Fe_3O_4 亚微球样品表面的C 1s, O 1s 和 Fe 2p峰, 其中C1s峰可能来自于空气中的 CO_2 和样品表面吸附的少量有机物. 图 1(c)和(d)给出的是样品的Fe 2p 和 O 1s的结合能, 结果表明, Fe 2p_{3/2}, Fe 2p_{1/2} 和 O 1s的结合能分别为 710, 723 和 532 eV, 这些数据与文献报道的数据一致^[29-31]. 此外, 为了进一步确认 Fe_3O_4 的形成, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定的方法被用于测定样品中 Fe^{2+} 和总的Fe含量, 从而得出样品中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的比值^[32]. 测试结果表明, 样品中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的摩尔比为 2:0.976, 这和 Fe_3O_4 中的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 摩尔比基本一致.

场发射电子显微镜和透射电子显微镜用于表征样品的形貌和结构. 图 2(a)是样品的低倍 FESEM 照片, 显示样品形貌为大量且均匀的亚微球. 图 2(b)是样品的高倍 FESEM 照片, 揭示了这些亚微球由纳米颗粒组成的有趣现象, 从这张放大的照片还可以得到亚微球的平均直径为 170 nm. 值得注意的是, 这些组装起来的亚微球的产率达到 90%. 图 2(c)和(d)所示的透射电子显微镜照片表明亚微球为实心结构, 其直径约为 170 nm, 这和 FESEM 观察结果一致. 图 2(e)是放大的单个亚微球的透射电子显微镜照片, 表明亚微球是由纳米颗粒组装而成. 图 2(f)是图 2(e)中选区的高分辨透射电子显微镜照片, 表明该纳米颗粒是单晶结构, 晶格间距清晰而有序, 约为 0.48 nm, 可以标定为面心立方 Fe_3O_4 的(111)面.

为了理解单分散磁性亚微球结构的形成机理, 我们做了一系列平行实验. 基于实验结果, 发现乙二醇的使用对单分散 Fe_3O_4 亚微球的控制合成起着关键的作用. 如在其他条件不变的情况下, 仅以 H_2O 为溶剂, 得不到 Fe_3O_4 , 表明乙二醇在反应中不仅作溶剂, 而且还是还原剂. 在这个合成体系内, 除了乙二醇内含有微量的水(质量分数 0.02%), 没有外加水. 与水溶液中的快速成核和聚集生长相比, 非水溶液中的纳米晶的聚集速度要低, 这主要因为有机溶剂中的表面羟基较少, 并且黏度较大, 这就使得纳米晶在生长过程中可以充分旋转发现低能界面, 从而形成完

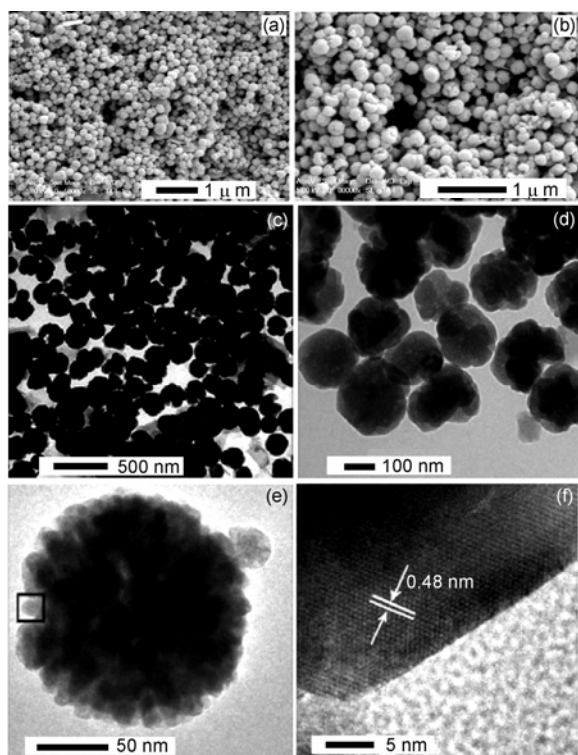


图 2

(a)和(b)为 Fe_3O_4 亚微球的低倍和高倍 FESEM 照片; (c)和(d)为 Fe_3O_4 亚微球的低倍和高倍 TEM 照片; (e)为放大的单个亚微球 TEM 照片; (f)为(e)中选区的 HRTEM 照片

美有序的聚集体。以上分析表明, 乙二醇在反应体系中不仅作为溶剂, 同时还作为还原剂, 对近单分散磁性亚微球的形成起关键的作用。另外, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 为反应系统提供碱性环境, 也有利于单分散 Fe_3O_4 亚微球的形成。当反应体系中不添加 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 时, 得到产物是尺寸不均匀的亚微球, 因为反应体系的碱性低时, 高浓度的 Fe^{3+} 将加快 Fe_3O_4 纳米颗粒的聚集速度。

众所周知, 温度也会影响成核过程。根据我们另外一组对比实验, 发现在这个体系中反应温度与产物的物相与形貌也有着密切关系。XRD 表征结果(JCPDS 73-0687, 在此没有出示)显示, 140°C 和 160°C 时合成的绿色产品主要是 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 。当温度为 180°C 时, 在产物中已经有一些黑色物质(Fe_3O_4)生成。图 3 中的一系列场发射电子显微照片显示了不同反应温度($140\sim 240^\circ\text{C}$)合成的样品的形貌: 图 3(a)是 140°C 合成产物的形貌图, 表明合成的产物是大量的立方块状结构, 其平均边长为 $1.5\ \mu\text{m}$ 。图 3(b)是 160°C 合成的场发射电子显微照片, 表明产品包括像立方块和花状结构。当温度提升到 180°C 时, 制得产品的形

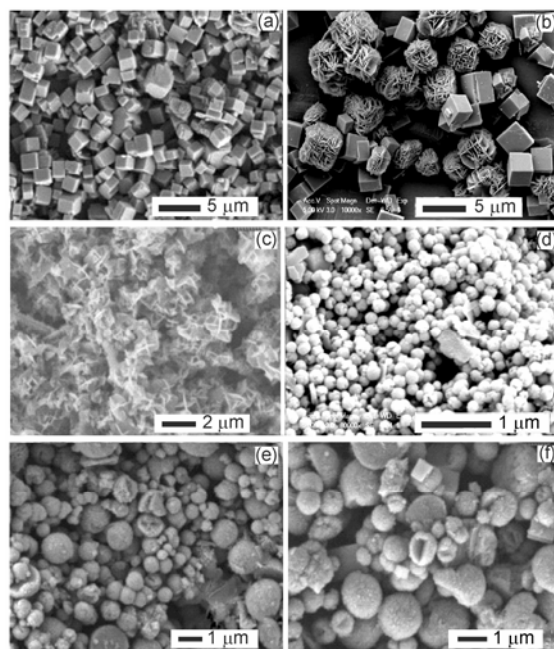


图 3 不同温度下获得样品的 FESEM 照片

(a) 140°C ; (b) 160°C ; (c) 180°C ; (d) 200°C ; (e) 220°C ; (f) 240°C

貌转变成了雪花状(图 3(c))。在 200°C 反应 24 h, 合成出了平均直径为 $170\ \text{nm}$ 的单分散亚微球。当温度进一步提高, 控制产物的尺寸变得比较困难, 合成出尺寸不均匀的微球。在 220°C 和 240°C 时, 合成出的微球中, 部分球的直径达到 $1\ \mu\text{m}$ 。这可解释为, 在高温时, Fe_3O_4 颗粒大的成核速度导致其聚集速度的加快。

为了更好地理解单分散 Fe_3O_4 亚微球的生长过程, 我们还采用透射电子显微镜方法观察了其时间实验的结果。图 4 显示了不同反应时间合成产物的透射电子显微镜照片。反应 3 h 内, 没有沉淀生成。图 4(a)是反应 6 h 产物的透射电子显微镜照片, 结果表明, 微米立方块是其主要产物。当反应时间为 9 h, 生成的立方块开始慢慢溶解。继续延长反应时间到 12 h, 大部分立方块已经溶解。亚微球结构在反应 18 h 时已经渐渐形成, 但是尺寸还不均匀; 直到反应时间达到 24 h, 产物是近单分散的亚微球。基于以上透射电子显微镜对实验过程的观察研究, 一个固-液-固的生长机理被提出来以解释 Fe_3O_4 亚微球的形成过程, 该机理解释和文献报道的相似^[28]。在这个形成机理中, 实际的生长过程包括 3 个步骤:

(1) 室温条件下, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 在水溶液中非常稳定($K_s=1.0\times 10^{42}$); 然而, 在溶剂热条件下, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

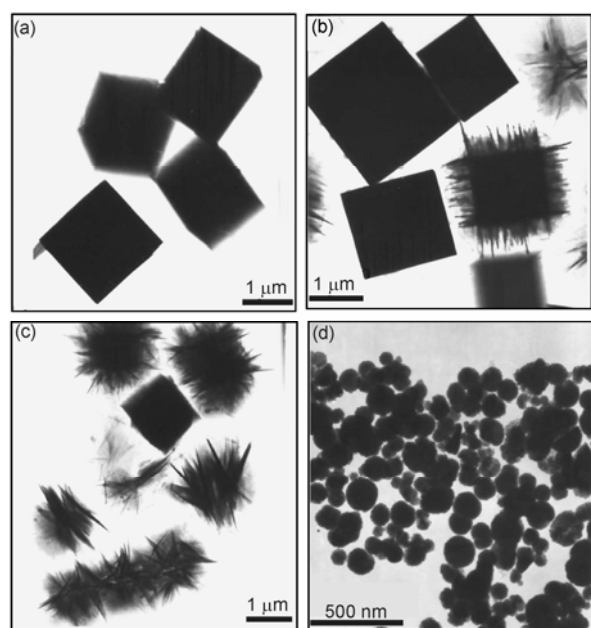
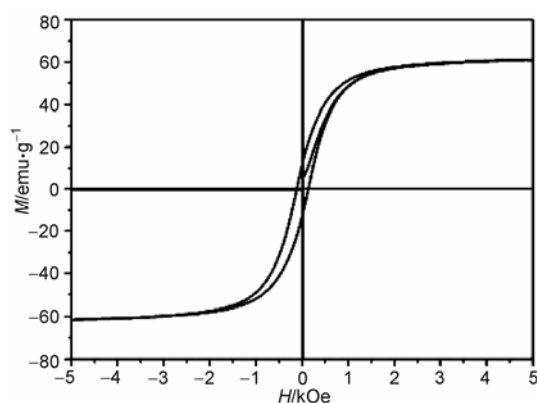


图 4 不同反应时间获得样品的 TEM 照片

(a) 6 h; (b) 9 h; (c) 12 h; (d) 18 h

会慢慢离解出 Fe^{3+} , 随后, Fe^{3+} 反应生成立方块状结构, 这和文献报道的结果相似^[33]. (2) 随着反应时间的延长, 最初生成的微立方块以较慢的速度渐渐溶解. (3) 反应 18 h 后, 微立方块全部溶解, 生成了尺寸不均匀的 Fe_3O_4 球, 直到反应时间达到 24 h, 才形成单分散的 Fe_3O_4 亚微球. 为了更好地理解复杂结构的组装, Fe_3O_4 亚微球的形成机理还需要进一步研究.

图 5 是平均直径为 170 nm 的 Fe_3O_4 亚微球在室温条件下的磁滞回线. 磁滞回线表现出铁磁行为, 其饱和磁化率(M_s)、剩余磁化率(M_r)和矫顽力(H_c)分别为 60.8 emu/g, 12.14 emu/g 和 124.7 Oe (1 Oe = 79.58 A/m). 值得注意的是, 产品的饱和磁化率比文献报道的直

图 5 室温条件下单分散 Fe_3O_4 亚微球的磁滞回线

径为 200 nm 的单分散 Fe_3O_4 单晶微球的饱和磁化率 (81.9 emu/g) 小^[27], 可能是样品生产过程中吸附了微量有机物产生的影响; 此外, 材料的磁学性质也受很多因素影响, 包括尺寸、结构和形貌. 在这个研究中, Fe_3O_4 亚微球由纳米颗粒组装而成, 而这些纳米颗粒是各向异性的, 这可能会对磁学性质也有一定的影响.

3 结论

以 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 为铁源, 采用溶剂热方法合成了单分散 Fe_3O_4 亚微球, 其平均直径为 170 nm. 反应参数的调查结果表明, 乙二醇不仅作为溶剂, 还起着还原剂的作用, 对产物起着关键性作用; 另外, 反应温度和时间也对最终产物有重要影响. 这种溶剂热过程可以用于合成一些别的单分散、尺寸可控的磁性材料, 满足生物医药领域的特殊需要. 在室温条件下, 单分散 Fe_3O_4 亚微球的磁滞回线表现出典型的铁磁性质, 其饱和磁化率(M_s)、剩余磁化率(M_r)和矫顽力(H_c)分别为 60.8 emu/g, 12.14 emu/g 和 124.7 Oe.

参考文献

- Caruso F, Spasova M, Susha A, et al. Magnetic nanocomposite particles and hollow spheres constructed by a sequential layering approach. *Chem Mater*, 2001, 13: 109—116[doi]
- Hyeon T, Chung Y, Park J, et al. Synthesis of highly crystalline and monodisperse cobalt ferritenanocrystals. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 6831—6833[doi]
- Ashoori R C. Electrons in artificial atoms. *Nature*, 1996, 379: 413—419[doi]
- Ulman A. Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chem Rev*, 1996, 96: 1533—1554[doi]
- Deng H, Li X L, Peng Q, et al. Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 2782—2785[doi]
- Wiltshire M C K, Pendry J B, Young I R, et al. Microstructured magnetic materials for RF flux guides in magnetic resonance imaging. *Science*, 2001, 291: 849—851[doi]

- 7 赵昆, 邢杰, 刘玉资, 等. Fe-氧化物薄膜的室温低场正磁电阻和高场负磁电阻. 科学通报, 2007, 52: 752—755
- 8 Harris L A, Goff J D, Camichael A Y, et al. Magnetite nanoparticle dispersions stabilized with triblock copolymers. *Chem Mater*, 2003, 15: 1367—1377[doi]
- 9 Zhou Z H, Wang J, Liu X, et al. Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles from emulsions. *J Mater Chem*, 2001, 11: 1704—1709[doi]
- 10 Vijaya Kumar R, Kolytyn Y, Cohen Y, et al. Preparation of amorphous magnetite nanoparticles embedded in polyvinyl alcohol using ultrasound radiation. *J Mater Chem*, 2000, 10: 1125—1129[doi]
- 11 Verdager S V, Miguel O B, Morales M P. Effect of the process conditions on the structural and magnetic properties of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles produced by laser pyrolysis. *Scr Mater*, 2002, 47: 589—593[doi]
- 12 Wang J, Chen Q W, Zeng C, et al. Magnetic-field-induced growth of single-crystalline Fe_3O_4 nanowires. *Adv Mater*, 2004, 16: 137—140[doi]
- 13 Zou G F, Xiong K, Jiang C L, et al. Fe_3O_4 nanocrystals with novel fractal. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 18356—18360[doi]
- 14 范肖凌, 姚可夫. 水介质电弧法制备 Fe_3O_4 纳米颗粒及其磁性研究. 科学通报, 2007, 52: 1591—1594
- 15 Xu Z G, Cheng F X, Zhou B, et al. Combustion synthesis and magnetic investigation of nanosized CoFe_2O_4 . *Chinese Sci Bull*, 2001, 46: 384—387
- 16 Park J, An K J, Hwang Y S, et al. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nat Mater*, 2004, 3: 891—895[doi]
- 17 Chantrell R W, Bradbury A, Popplewell J, et al. Particle cluster configuration in magnetic fluids. *J Phys D: Appl Phys*, 1980, 13: 119—122[doi]
- 18 Teixeira P I C, Tavares J M, Gama M M T. The effect of dipolar forces on the structure and thermodynamics of classical fluids. *J Phys: Condens Mater*, 2000, 12: R411—R434[doi]
- 19 Nakayama H, Arakaki A, Maruyama K, et al. Single-nucleotide polymorphism analysis using fluorescence resonance energy transfer between DNA-labeling fluorophore, fluorescein isothiocyanate, and DNA intercalator, POPO-3, on bacterial magnetic particles. *Biotechnol Bioeng*, 2003, 84: 96—102[doi]
- 20 Pope N M, Alsop R C, Chang Y A, et al. Evaluation of magnetic alginate beads as a solid support for positive selection of CD_3^+ cells. *J Biomed Mater Res*, 1994, 28: 449—457[doi]
- 21 Abudiah T, Beitle R R. Preparation of magnetic immobilized metal affinity separation media and its use in the isolation of proteins. *J Chromatogr A*, 1998, 795: 211—217[doi]
- 22 Bhatnagar S P, Rosenweig R E. Introduction to the magnetic fluids bibliography. *J Magn Magn Mater*, 1995, 149: 198[doi]
- 23 Gupta P K, Hung C T. Minireview magnetically controlled targeted micro-carrier systems. *Life Sci*, 1989, 44: 175—186[doi]
- 24 Rockenberger J, Scher E C, Alivisatos P A. A new nonhydrolytic single-precursor approach to surfactant-capped nanocrystals of transition metal oxides. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 11595—11596[doi]
- 25 Sun S H, Zeng H. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 8204—8205[doi]
- 26 Yu W W, Falkner J C, Yavuz C T, et al. Synthesis of monodisperse iron oxide nanocrystals by thermal decomposition of iron carboxylate salts. *Chem Commun*, 2004, 20: 2306—2307[doi]
- 27 Deng H, Li X L, Peng Q, et al. Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 2782—2785[doi]
- 28 Zhang J H, Kong Q H, Du J, et al. Formation, characterization, and magnetic properties of Fe_3O_4 microoctahedrons. *J Cryst Growth*, 2007, 308: 159—165[doi]
- 29 Hu C Q, Gao Z H, Yang X R. Fabrication and magnetic properties of Fe_3O_4 octahedra. *Chem Phys Lett*, 2006, 429: 513—517[doi]
- 30 Zou G F, Xiong K, Jiang C L, et al. Magnetic Fe_3O_4 nanodisc synthesis on a large scale via a surfactant-assisted process. *Nanotechnology*, 2005, 16: 1584—1588[doi]
- 31 Xia J H, Shen H, Zhang W, et al. Surface chemistry of nanoscale Fe_3O_4 dispersed in magnetic fluids. *Sci China Ser B-Chem*, 2007, 50: 754—758[doi]
- 32 Chen Q W, Qian Y T, Chen Z Y, et al. Hydrothermal deposition of magnetite (Fe_3O_4) thin films. *Mater Lett*, 1995, 24: 85—87[doi]
- 33 Cao M H, Liu T F, Gao S, et al. Single-crystal dendritic micro-pines of magnetic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: Large-scale synthesis, formation mechanism, and properties. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 4197—4201[doi]