

文章编号: 0253-374X(2010)08-1205-05

DOI: 10.3969/j. issn. 0253-374x. 2010. 08. 019

## 溶剂热合成纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 及其性能表征

杨宇翔<sup>1</sup>, 张莉萍<sup>1</sup>, 邵建国<sup>2</sup>, 陈娅如<sup>1</sup>

(1. 华东理工大学 化学与分子工程学院, 上海 200237; 2. 扬州大学 化学化工学院, 江苏 扬州 225002)

**摘要:** 采用溶剂热还原方法, 以  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和乙二醇为原料, 采用双表面活性剂, 在 180 ℃ 条件下合成了粒径从 72 nm 到 447 nm 的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子, 研究了  $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  在体系中的作用, 探讨了反应时间, 铁源浓度和表面活性剂等反应条件对产物的影响。利用 X 射线粉末衍射(XRD), 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)和振动样品磁强计(VSM)对产物进行了分析和表征。结果表明  $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  在反应中起着引导产物生成和分散剂的作用,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径受反应时间, 铁源浓度和表面活性剂的影响。合成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子显示出高的磁性能, 在生物医药方面具有潜在的应用价值。

**关键词:** 球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 溶剂热合成; 磁性能; 纳米粒子

中图分类号: TB 741; O 614

文献标识码: A

### Solvothermal Synthesis and Properties of Magnetite Nanoparticles

YANG Yuxiang<sup>1</sup>, ZHANG Liping<sup>1</sup>, SHAO Jianguo<sup>2</sup>, CHEN Yaru<sup>1</sup>

(1. Department of Chemistry, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China; 2. Department of Chemistry and Chemistry Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225009, China)

**Abstract:** Magnetic nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ranged from 72 to 447 nm were synthesized by the solvothermal method at 180 ℃ with  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and ethylene glycol as reactant and double surfactant. The influence of  $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and other factors were studied. The synthesized magnetic nanoparticles were investigated in detail by powder X-ray diffraction (XRD), FT-IR Spectrometer (FT-IR), transmission electron microscope (TEM), scanning electron microscope (SEM) and vibrating sample magnetometer (VSM). The results indicate that  $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  is guidance and dispersant, the size of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  is influenced by reacting time, iron source concentration and

the amount of surfactant. The synthesized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles show excellent magnetic property, which makes them have potential values in bio-medicine.

**Key words:** spherical  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; solvothermal; magnetic properties; nano-particles

纳米磁性材料具有优异的磁性和表面活性, 在铁磁流体、信息存储、颜料、医药、生物技术等领域<sup>[1-5]</sup>具有广泛的应用前景。

20 世纪 80 年代, Sugimoto 等<sup>[6]</sup>首先成功制备出具有极窄粒度分布的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒。此后, 人们运用多种化学法也成功合成了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  及铁氧体纳米颗粒, 合成纳米磁性材料的方法有水热合成法<sup>[7]</sup>、 $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$  共沉淀法<sup>[8]</sup>、 $\gamma$  射线辐照法<sup>[9]</sup>、微波等离子体合成法<sup>[10]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[11]</sup>、非水体系合成<sup>[12]</sup>等。但这些方法合成的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的粒径通常在 30 nm 以下, 磁饱和强度不大。溶剂热合成法由于在相对的高温下反应有利于纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子磁性的提高, 同时因为在封闭容器中反应, 产生相对高压, 产物的纯度较高。对于生物医药方面的应用, 往往需要颗粒具有优良的磁性能。近年来, 人们通过增大颗粒尺寸来获得优秀的磁性能, Deng 等<sup>[13]</sup>采用溶剂热法成功合成了蛋白质分子大小的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  及铁氧体颗粒, 获得了良好的单分散性和磁性。

本文采用溶剂热还原方法, 以  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为铁源, 乙二醇为还原剂, 用双表面活性剂合成了粒径从 72 nm 到 447 nm 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子, 探讨了反应时间, 铁源浓度, 表面活性剂等对反应的影响, 并研究了三水合乙酸钠在体系中对产物生成的引导和分散作用。此外, 本文还研究了不同粒径  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的磁性。

收稿日期: 2009-05-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20971043); 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室资助项目

作者简介: 杨宇翔(1965—), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为纳米材料、配位化学。E-mail: yuxyang@online.sh.cn; yxyang@ecust.edu.cn

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、乙二醇、三水合乙酸钠( $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、十二烷基磺酸钠(SLDS)、聚乙二醇6000(PEG-6000)、无水乙醇。以上试剂均为分析纯,上海国药集团生产。

X射线粉末衍射(XRD)于室温下用D/max 2550 VB/PC型X射线衍射仪(Cu靶 $\text{K}\alpha$ 线,  $\lambda = 0.15406\text{ nm}$ )测定。颗粒的形貌和尺寸采用Tecnai-12型(120 kV)透射电子显微镜(TEM)及Hitachi s4800型(200 kV)扫描电子显微镜进行观测,样品的红外光谱采用Nicolet Impact 410 FT-IR红外光谱仪进行测定,采用美国LakeShore-7310型振动样品磁强计对样品磁性进行测定。

### 1.2 实验过程

将3.0 mmol  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 超声溶解在25.0 mL乙二醇中,在磁力搅拌下依次加入2.04 g三水合乙酸钠、1.09 g(4.0 mmol)SLDS和0.42 g PEG-6000(7.0 mmol以最小单元计),充分分散后,将混合物转移至50 mL容量的聚四氟乙烯高压反应釜中密封,将密封的高压反应釜置于油浴中并加热到180 °C,保持6 h。待反应体系自然冷却后,用无水乙醇洗涤3次,得到的黑色粉末在60 °C真空干燥6 h。

以上面的反应体系作为典型反应,在保持其他实验条件参数不变的情况下,分别调节反应时间,铁源浓度和表面活性剂等反应条件,研究各种合成条件对反应体系和生成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子的影响。

## 2 结果与讨论

典型反应下得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子的XRD图谱如图1所示。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子的衍射角( $2\theta$ )衍射峰位置、强度(Intensity)与纯 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 卡片(JSPDS 19-0629)相同,证明所合成的样品为 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

图2是合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的红外光谱。在波数为416  $\text{cm}^{-1}$ 和576  $\text{cm}^{-1}$ 处是 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的特征吸收峰,1 631  $\text{cm}^{-1}$ 是Fe—O键的特征吸收峰,说明合成的产物是 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。1 116  $\text{cm}^{-1}$ 是S—O键的伸缩振动吸收峰,1 417  $\text{cm}^{-1}$ 是C—O键的伸缩振动吸收峰,2 851  $\text{cm}^{-1}$ 和2 914  $\text{cm}^{-1}$ 是对称和不对称伸缩振动吸收峰,这四个峰表明表面活性剂存在于产物中。3 420  $\text{cm}^{-1}$ 是OH键伸缩振动的特征吸收峰,是

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子的表面羟基。红外的测试结果也确定了合成的产物是 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,这同XRD测试结果一致。

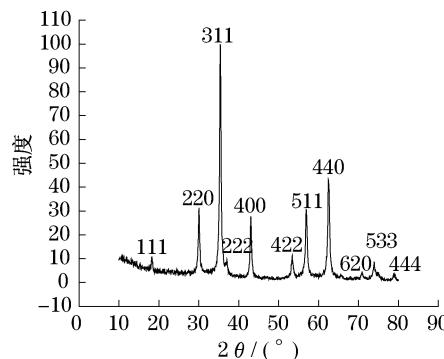


图1  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子X射线粉末衍射谱图

Fig.1 XRD pattern of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles synthesized by typical reaction

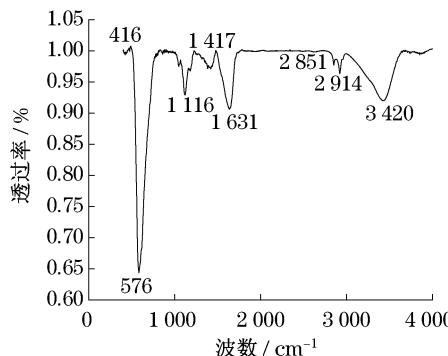


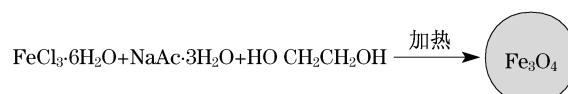
图2  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子的红外谱图

Fig.2 FT-IR spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles synthesized by typical reaction

### 2.1 $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 对反应的影响

调节反应体系中的 $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的量后,发现 $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在反应体系中有着非常关键的作用。当反应体系中没有三水合乙酸钠时,实验结果表明,没有黑色产物生成。当反应的体系中含2.04 g  $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,且没有表面活性剂时,得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子粒径是343 nm(见图3b)。而当反应体系中三水合乙酸钠的量降低为1.02 g,且没有表面活性剂存在时,所合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子的粒径增加为445 nm(见图3a)。

综合上述实验结果,推测三水合乙酸钠在反应中与 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 倾向于形成三乙酸铁,三乙酸铁与乙二醇反应生成 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子。 $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在反应中起着引导产物形成的作用,单独的 $\text{FeCl}_3$ 不能被乙二醇还原为 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。整个反应如下所示:



在颗粒的粒径控制上,三水合乙酸钠在系统中形成了静电平衡而产生静电斥力和空间位阻力,阻止了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的团聚,所以三水合乙酸钠在反应体系中也起着分散剂的作用.

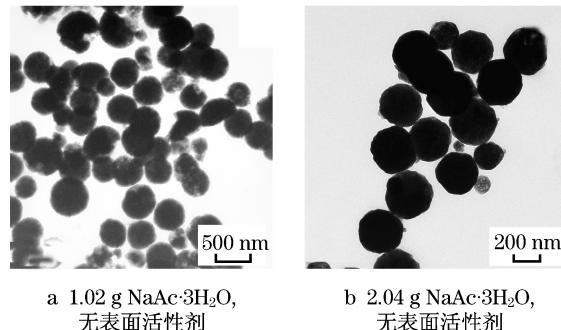


图3 不同量的  $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  条件合成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的 TEM 图

Fig.3 TEM images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles synthesized with different amounts of  $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

## 2.2 反应时间对 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒径的影响

图4为不同反应时间获得的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的 TEM 图.当保持其他实验条件参数不变,而仅调节反应时间为 12 h 和 24 h 后,获得的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的粒径由 6 h 的 326 nm 变为 429 nm 和 447 nm(见图 4a 和 4b),说明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径随着反应时间的增加而增加.这是由于随着时间的增加,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶粒会不断长大,且  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子之间具有磁性作用随着反应时间的增加而使  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子进一步团聚.因此,随着反应时间的延长,得到的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的粒径增大.

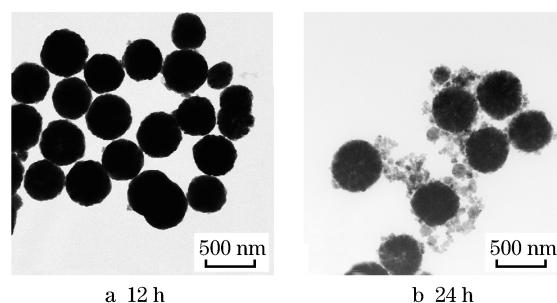


图4 不同反应时间获得的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的 TEM 图

Fig.4 TEM images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles synthesized with different reacting time

## 2.3 铁源起始浓度对 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒径的影响

当保持其他实验条件参数不变,而把铁源( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )的起始浓度由  $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  分别变为  $0.04, 0.08$  和  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,所获得的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子粒径分别变为 72, 315 和 427 nm(见图 5),说明铁源的起始浓度对生成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子粒径有很大的影响.这是因为铁源浓度越小,生成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子也少,表面活性剂聚乙二醇(PEG)和十二烷基磺酸钠(SLDS)能起到封端剂作用<sup>[14]</sup>,将刚刚形成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子通过吸附作用包覆起来而阻止了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶核的进一步生长.而当铁源浓度较大,表面活性剂的量保持不变时,表面活性剂不能完全将刚形成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子包覆,刚形成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的晶核能够继续生长,从而导致粒径增大.所以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的粒径随着铁源浓度的减小而减小,而随着铁源浓度的增大而增大.

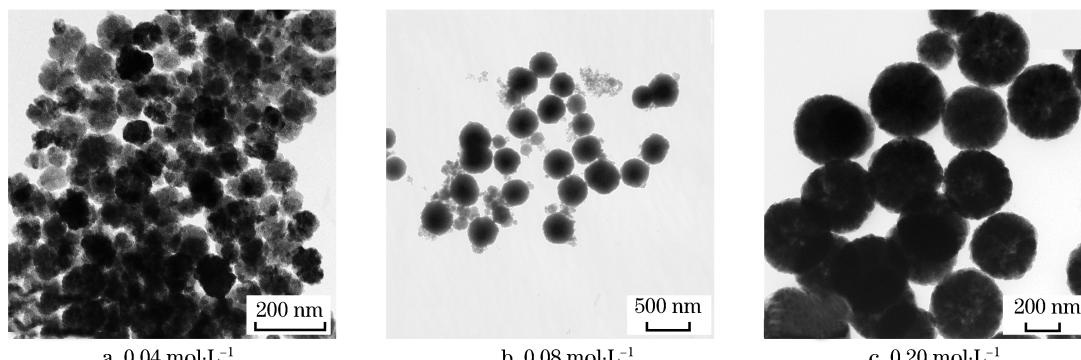


图5 不同铁源浓度条件获得的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的 TEM 图

Fig.5 TEM images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles synthesized with different iron source concentrations

## 2.4 表面活性剂对 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒径的影响

当保持其他实验条件参数不变,反应过程中仅因此使用 1.09 g 的 SLDS,而不存在聚乙二醇 6000 (PEG-6000);或者仅使用 0.42 g 的 PEG-6000,而不存在 SLDS 时,所得到的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的粒径分别为

343 nm 和 340 nm(图 6a 和图 6b).

结合图 3b 可知,SLDS 和少量的 PEG 作为表面活性剂对粒径的影响是很弱的,但混合表面活性剂对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的作用与单一表面活性剂不同.为此,通过增加混合表面活性剂的用量,来研究混合表面

活性剂的量对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的影响.

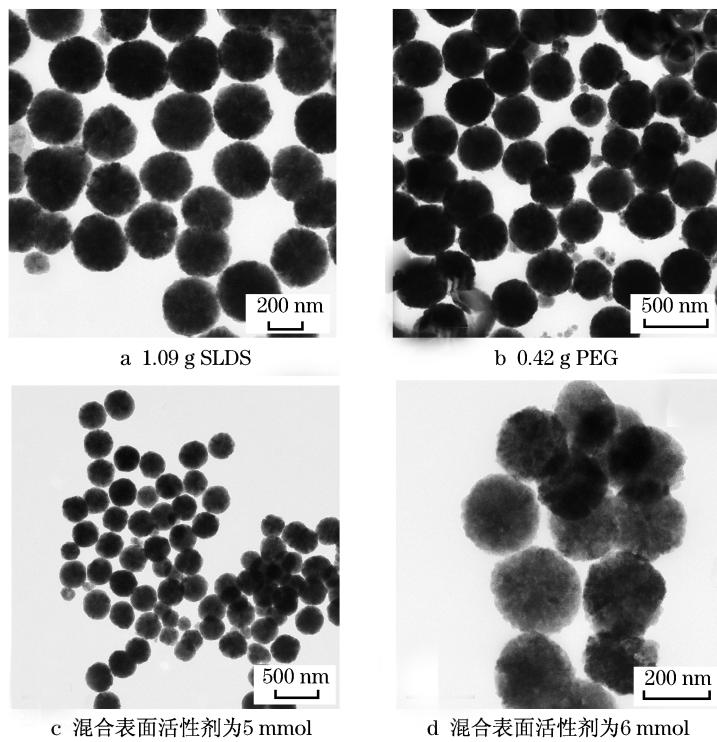


图 6 不同表面活性剂条件下的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子 TEM 图

Fig.6 TEM images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles synthesized with different amounts of surfactant

在典型反应体系中, 表面活性剂是 4 mmol 的 SLDS 和 7 mmol 的 PEG. 保持这个混合比例不变, 增加 SLDS 的量到 5 mmol 和 6 mmol(PEG 相对增加)时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的粒径由原来的 326 nm 分别变为 316 nm, 210 nm(图 6c 和 6d). 这说明, 随着混合表面活性剂量的增加,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子粒径在不断减小. 因为表面活性剂增加后, 表面活性剂的封端剂作用<sup>[14]</sup>能

很好地将形成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子通过吸附作用包覆起来而阻止了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶核的进一步生长, 因此表面活性剂的量越多, 封端剂作用越明显,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的粒径就越小.

## 2.5 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子的磁性能

对不同粒径的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子进行磁性测试, 结果如图 7 和表 1.

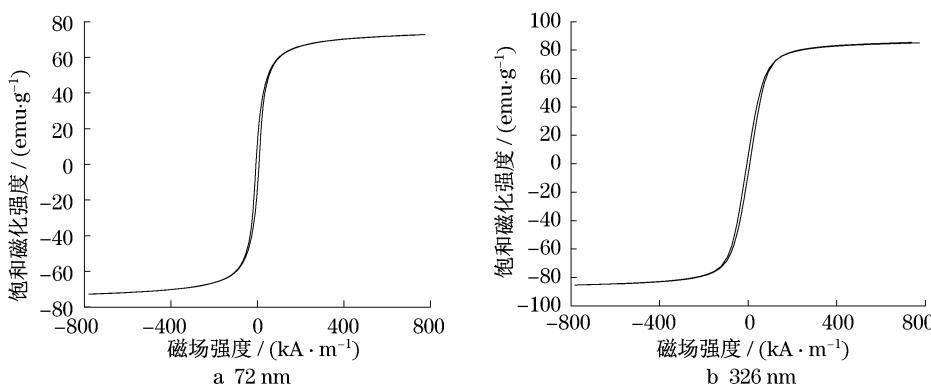


图 7 不同粒径  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的磁滞回线

Fig.7 Hysteresis loops of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles with different sizes at room temperature

从测试结果可知, 由于合成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子粒径大于 30 nm, 因此没有超顺磁效应. 随着粒径的增大,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的磁性会有所增加, 这种方法合成的

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子无论是小粒径(72 nm)还是稍大的粒径(326 nm)均具有高的饱和磁化强度(见表 1). 典型条件下合成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的饱和磁化强度最大(85.457

emu·g<sup>-1</sup>), 大于一般共沉淀法(37.34 emu·g<sup>-1</sup>)和水热法(42 emu·g<sup>-1</sup>)合成的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子的磁性, 接近块状 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(90 emu·g<sup>-1</sup>)的磁性。高的饱和磁化强度使这种 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子在生物医药方面具有重要的应用价值。

表 1 不同粒径 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子的磁性数据Tab. 1 Magnetic data of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles in different sizes

粒径/nm	饱和磁化强度 σ <sub>s</sub> /(emu·g <sup>-1</sup> )	剩余磁化强度 σ <sub>r</sub> /(emu·g <sup>-1</sup> )	比饱和磁化强度 s/(emu·g <sup>-1</sup> )	矫顽力 H <sub>c</sub> /(kA·m <sup>-1</sup> )
72	72.736	13.173	0.181	10
326	85.457	6.690	0.078	30

### 3 结论

采用溶剂热还原方法, 以 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和乙二醇为原料, 双表面活性剂条件下, 在 180 ℃ 条件下合成了粒径从 72 nm 到 447 nm 的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子。通过研究反应条件对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子的影响, 发现三水合乙酸钠在反应中起着重要的作用, 而反应时间, 铁源浓度, 表面活性剂对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子的粒径均具有较大的影响。得到的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子具有很高的饱和磁化强度, 在生物医药方面具有重要的应用价值。

### 参考文献:

- [1] Garcia del Muro M, Konstantinovic Z, Varela M, et al. Magnetic properties of Co nanoparticles in zirconia matrix[J]. Magn Mater, 2007, 316(2): 103.
- [2] 陈金媛, 彭治. 磁性纳米 TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 光催化复合材料的制备及性能[J]. 化学学报, 2004, 62(20): 2093.
- CHEN Jinyuan., PENG Zhi. Preparation and properties of a magnetic-nanometer TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite photocatalyst[J]. Acta Chimica Sinica, 2004, 62(20): 2093.
- [3] Claesson E M, Mehendale N C, Gebbink R J M K, et al. Magnetic silica colloids for catalysis[J]. J Magn Magn Mater, 2007, 311(11): 41.
- [4] Pathmamanoharan C, Philipse A. Preparation and properties of monodisperse magnetic cobalt colloids grafted with polyisobutene[J]. Colloid and Interface Science, 1998, 205(2): 340.
- [5] 赛永华, 张玲, 古宏晨. 单分散 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的合成、表征及其自组装[J]. 功能材料, 2002, 38(1): 119.
- SAI Yonghua, ZHANG Ling, GU Hongchen. Synthesis characterization and self-assembly of monodispersed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles[J]. Journal of Functional Materials, 2002, 38(1): 119.
- [6] Sugimoto T, Matijevic E. Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels[J]. Colloid Interface Sci, 1980, 74: 227.
- [7] Daou T J, Pourroy G, Be'gin-Colin S, et al. Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles[J]. Chem Mater, 2006, 18: 4399.
- [8] Sugimoto T, Matijevic E. Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels[J]. J Colloid Interface Sci, 1980, 74: 227.
- [9] Wang S, Xin H, Qian Y. Preparation of nanocrystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by γ-ray radiation[J]. Mater Lett, 1997, 33: 113.
- [10] Vollath D, Szabo D V. Synthesis and magnetic properties of nanostructured maghemite[J]. J Mater Res, 1997, 12: 2175.
- [11] Feldmann C, Jungk H O. Polyol-mediated preparation of nanoscale oxide particles[J]. Angew Chem, 2001, 40: 359.
- [12] Sun S, Zeng H J. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124: 8204.
- [13] Deng H, Li Y, Li X, et al. Monodisperse magnetic single-crystal ferite microspheres[J]. Angew Chem Int Ed, 2005, 44: 2782.
- [14] Velotti J B. New research on solid state chemistry [M]. New York: Nova Science Publishers, 2007.