

空气氧化法制备正八面体纳米 Fe_3O_4

王娟, 谢安建, 沈玉华*

安徽大学化学化工学院, 合肥 (230039)

*E-mail: s_yuhua@163.com

摘要: 本论文利用空气部分氧化 Fe^{2+} , 在碱性条件下, 简单快速的制备出具有正八面体形貌的磁性纳米 Fe_3O_4 粒子, 其性能非常稳定, 可长期暴露于空气中不被氧化。用傅立叶红外光谱 (FT-IR)、X射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、量子扰动超导探测 (SQUID) 等手段对该纳米材料进行了表征。结果表明, Fe_3O_4 呈规则的正八面体形貌, 正八面体棱长在 35nm 左右, 室温下具有超顺磁性, 饱和磁化强度 M_s 为 75 $\text{em}\mu/\text{g}$ 。

关键词: 空气氧化 正八面体 纳米 Fe_3O_4

中图分类号:

1. 引言

Fe_3O_4 由于有着较强磁性且原料易得、价格低廉而被大量应用于涂料和油墨等领域。而尺寸相对较小的纳米 Fe_3O_4 粒子可被用于体内特定位置进行局部热疗^[1]、固定蛋白和分离^[2-3]、荧光标记癌细胞成像^[4]、磁共振成像^[5]、药物释放^[6]、和生物探针^[7]等。近年来有关磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的合成和改性已引起人们的广泛关注。

纳米 Fe_3O_4 的制备方法很多, 并不断地被改进和发展, 常用的制备方法有水热法、共沉淀法、高温分解法及微乳液法。Yuan等采用水热沉淀法制备纳米 Fe_3O_4 , 林本兰^[8]等用共沉淀法制备了平均粒径 10nm 左右的球形粒子并对产物进行了改性, 柴波^[9]利用W/O型微乳液作为微反应器得到了有较完整的尖晶石结构, 特征峰明显, 平均粒径为 35.6nm 的 Fe_3O_4 纳米颗粒。每种方法都有各自的优缺点, 水热法反应时间过长, 共沉淀法制备所得纳米颗粒较小但很容易聚集, 高温分解法反应条件苛刻, 而微乳液法的产物不容易洗涤清洗又很容易引入杂质。且这些方法制备的纳米 Fe_3O_4 对空气都极为敏感, 不仅在制备过程中需要氮气保护, 而且得到的产物需要在无氧的环境下保存否则很容易氧化变性。纳米材料的性能不仅取决于其化学成分, 还与其粒子的结构和形貌有着很大的关系, 绝大多数纳米材料的结构和形貌直接决定其应用性能^[10], 因此对纳米材料的结构和形貌的控制研究成为当前材料科学研究的前沿和热点之一。有报道的纳米 Fe_3O_4 形貌主要有纳米棒^[11]、纳米线^[12-13]、纳米盘^[14]、球形^[15]、八面体^[16-17]等, 在反应中通过采用不同的模板^[18]、改变体系中油水体积比^[19]、引入不同类型碱液和工艺条件^[20]、加入不同氧化剂^[21]可以得到不同形貌纳米 Fe_3O_4 。

本文直接用空气中的氧气对 Fe^{2+} 进行部分氧化, 无需氮气保护、简洁、快速的制备出正八面体形貌超顺磁性的 Fe_3O_4 纳米粒子, 并且产物纯度高有很好的稳定性, 粒径较小且分布均匀可望在磁性生物分离、免疫传感器、催化和靶向药物释放等方面得到应用。

2. 实验

2.1 主要试剂

七水合硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠 (NaOH)、无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 等试剂均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司, 购买后直接使用。本实验用水均为二次蒸馏水 (石英双重蒸馏器制取)。

2.2 菱形 Fe_3O_4 纳米颗粒的制备

称取一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配成 0.05M 的溶液, 取 50mL 于锥形瓶中, 向该溶液中滴加 3M

的NaOH溶液至溶液的pH值在 10 左右，恒温水浴搅拌。溶液由墨绿色逐渐变为棕色，最后变为黑色。停止搅拌后静置，外用磁铁分离，用二次水和无水乙醇分别洗涤若干次，放入真空干燥箱中干燥，待用。

2.3 结构表征与性能测试

XRD-6000型X射线衍射仪（日本岛津Shimadzu公司，X射线波长 λ CuK α =0.154056nm，测试电压为40V，电流为100mA，扫描速度为6°/min)对产物进行物相分析；用NEXUS-870型傅里叶变换红外光谱仪采用溴化钾压片法对产物进行红外光谱分析；S-4800场发射扫描电镜完成对产物的形貌的观测；磁性测试在MPMS XL-7型精密SQUID磁学测试系统(美国Quantum Design公司)上进行；将产物分散在蒸馏水中，外加磁场下观测其响应时间和效果。

3.结果与讨论

3.1 产物的形貌分析

图1是所得产物的SEM图，从图中可以看出颗粒形貌正面体为主，旁边尚有未结晶完全的小颗粒，分散性尚好没有明显的聚集现象，八面体棱长大约在30nm左右。

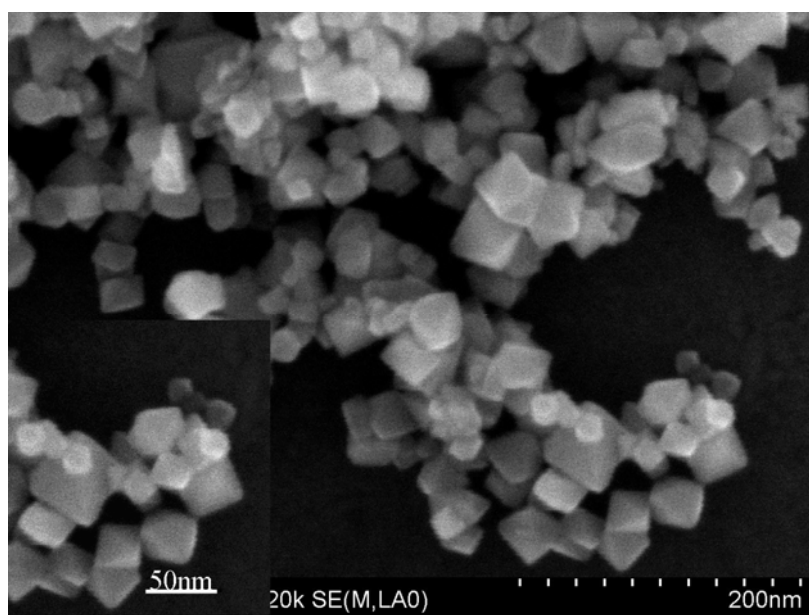


图 1 产物的 SEM 图
Fig.1 SEM image of product

3.2 产物的红外光谱分析

图 2 为产物的红外光谱图。图中所示在 571cm^{-1} 处有很强的吸收峰，而根据文献^[22]报道 Fe_3O_4 材料的Fe-O键特征吸收峰在 570cm^{-1} 处，与之相符说明产物为 Fe_3O_4 。在 3420cm^{-1} 处左右的较宽的吸收峰对应着O-H的伸缩振动，为样品未充分干燥吸收大气中少量水分所致。

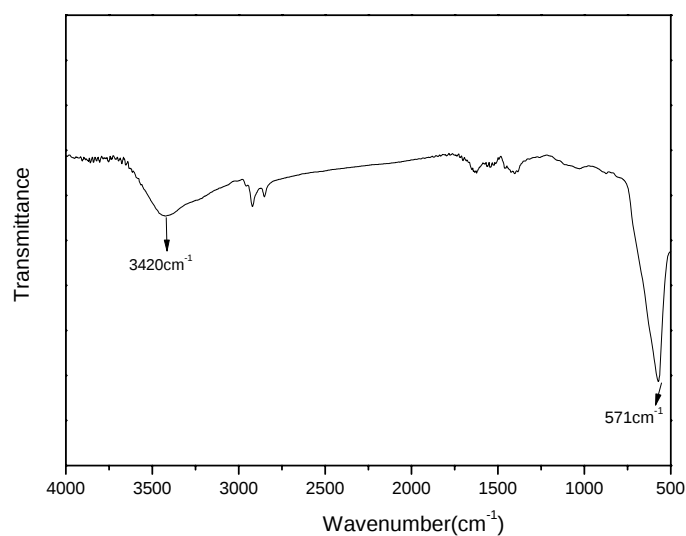


图 2 产物的 FT-IR 图
Fig.2 FT-IR spectrum of product

3.3 Fe₃O₄纳米材料的结构表征

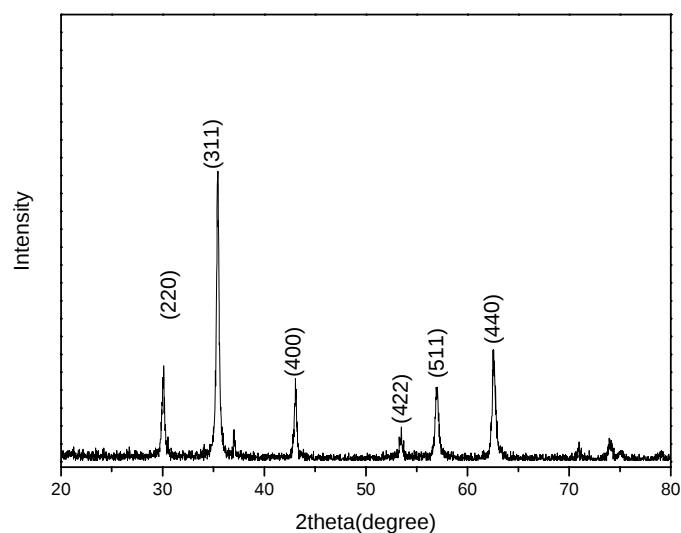


图 3 Fe₃O₄纳米粒子的XRD图
Fig.3 XRD pattern of as-prepared magnetic nanoparticles

为了了解产物的结构我们进行了XRD测试，图3为测试所得的XRD图，与Fe₃O₄的粉末衍射卡（JCPDS, 75-1610）对照，图中2θ位于30.1°, 35.4°, 43.1°, 53.5°, 57.2°, 62.6°的衍射峰，分别对应于Fe₃O₄的(220), (311), (400), (422), (511), (440)晶面^[23]，说明制备的Fe₃O₄均为立方反尖晶石相结构。

3.4 Fe_3O_4 纳米材料的磁性表征



图 4 磁性纳米粒子分散在溶液中（左），外加磁场下粒子被吸引到瓶壁（右）
Figure 4 Magnetic nanoparticles dispersed in water (left) and can be drawn from the solution to the sidewall of the vial by a magnetic field (right).

图 4 所示是反应刚结束 Fe_3O_4 在反应液中的状态，左图悬浮液为黑色是 Fe_3O_4 的特征颜色为。右图所示，将左边的悬浮液置于普通磁铁旁，20 秒后颗粒被完全吸附到另一边，说明磁性极强。

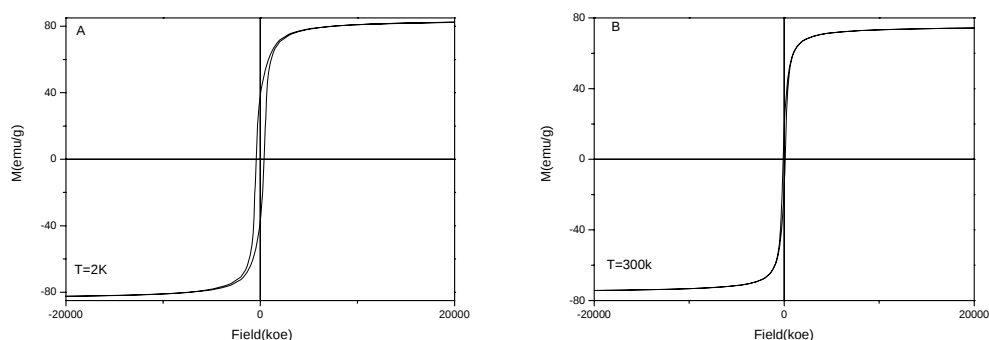


图 5 不同温度下测得的磁滞回线 A: $T=2\text{K}$; B: $T=300\text{K}$
Fig. 5 Hysteresis loops with different temperature T A: $T=2\text{K}$; B: $T=300\text{K}$.

为了进一步了解产物的磁性，我们利用SQUID仪对 Fe_3O_4 做了测试。如图 5A是温度为 2K 时产物的磁滞回线，呈现开环状态，说明 Fe_3O_4 在此条件下为铁磁性，磁饱和强度 M_s 为 82emu/g 。图 5B是产物在室温下的磁滞回线，产物在 300K 时几乎合成一条曲线，没有看到开环现象，剩余磁化强度（ M_r ）和矫顽力（ H_r ）为零，表明此时 Fe_3O_4 具有超顺磁性，磁饱和强度 M_s 为 75emu/g 。

4. 结论

本文给出了一种简单易行且条件温和的方法用于制备有特殊八面体形貌的 Fe_3O_4 纳米粒子, 该实验成本低廉、原料利用率高、对环境无污染、反应快速、温和。对所得产物进行了一系列的表征表明此方法制备的 Fe_3O_4 具有超顺磁性, 磁饱和强度高颗粒尺寸较小, 且具有良好的分散性。此纳米粒子很容易分散在水溶液中或与生物大分子相结合可以更加广泛的在磁性生物分离、免疫传感器、催化和靶向药物释放等领域具有潜在的应用。

参考文献

- [1] Le Renard, Pol-Edern; Jordan, Olivier; et al. The in vivo performance of magnetic particle-loaded injectable, in situ gelling, carriers for the delivery of local hyperthermia [J]. *Biomaterials*. 2010, 31(4): 691-705.
- [2] Kim J, Piao Y, Lee N, et al. Magnetic Nanocomposite Spheres Decorated with NiO Nanoparticles for a Magnetically Recyclable Protein Separation System [J]. *Advanced Materials*. 2010, 22(1): 57-60.
- [3] Sulek F, Drofenik M, Habulin M, Knez Z. Surface functionalization of silica-coated magnetic nanoparticles for covalent attachment of cholesterol oxidase. *Journal of Magnetism And Magnetic Materials*. 2010, 322(2): 179-185.
- [4] Sun P, Zhang HY, Liu C, et al. Preparation and Characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdTe}$ Magnetic/Fluorescent Nanocomposites and their Applications in Immuno-Labeling and Fluorescent Imaging of Cancer Cells [J]. *Langmuir*. 2010, 26(2): 1278-1284.
- [5] Hu FQ, MacRenaris KW, Waters EA, et al. Highly dispersible, superparamagnetic magnetite nanoflowers for magnetic resonance imaging [J]. *Chemical Communications*. 2010, 46(1): 73-75.
- [6] Bertoglio P, Jacobo SE, Daraio ME. Preparation and Characterization of PVA Films with Magnetic Nanoparticles: The Effect of Particle Loading on Drug Release Behavior. *Journal Of Applied Polymer Science*. 2010, 115(3): 18-24.
- [7] Zhuang Jie, Cheng Tao, Gao Lizeng, et al. Silica coating magnetic nanoparticle-based silver enhancement immunoassay for rapid electrical detection of ricin toxin [J]. *Toxicon*. 2010, 55(1): 145-152.
- [8] 林本兰,沈晓冬,崔升. 纳米四氧化三铁磁性微粒的表面有机改性 [J]. *无机盐工业* 2006, 38(3):19-21.
- [9] 柴波. 微乳法制备 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的研究 [J]. *武汉工业学院学报*, 2006, 25 (1) : 65-67.
- [10] 马洁,李春忠,陈雪花, 等. 焦磷酸钠对液相碳化法制备纳米碳酸钙形貌的影响[J]. *无机化学学报*, 2005, 21(10): 1465 - 1470.
- [11] Chen S Y, Feng J, Guo X F, et al. One-step wet chemistry for preparation of magnetite nanorods [J]. *Mater Lett*, 2005, 59: 985-988.
- [12] Wu M Z, Xiong Y, Jia Y S, et al. Magnetic field-assisted hydrothermal growth of chain-like nanostructure of magnetite [J]. *Chem Phys Lett*, 2005, 401: 374-379.
- [13] He K, Xu C Y, Zhen L, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of single- crystalline Fe_3O_4 nanowires with high aspect ratio and uniformity [J]. *Mater Lett*, 2007, 61: 3159-3162.
- [14] Zou Guifu, Xiong Kan, Jiang Changlong, et al. Magnetic Fe_3O_4 nanodisc synthesis on a large scale via a surfactant-assisted process [J]. *Nanotechnology*, 2005(16): 1584-1588
- [15] Yan A G, Liu X H, Qiu G Z, et al. A simple solvothermal synthesis and characterization of round-biscuit-like Fe_3O_4 nanoparticles with adjustable sizes [J]. *Solid State Commun*, 2007, 144(7/8): 315-318.
- [16] Hu C Q, Gao Z H, Yang X R. Fabrication and magnetic properties of Fe_3O_4 octahedra [J]. *Chem Phys Lett*, 2006, 429: 513-517.
- [17] Zhang J H, Kong Q H, Du J, et al. Formation, characterization, and magnetic properties of Fe_3O_4 microoctahedrons [J]. *J Crystal Growth*, 2007, 308: 159-165.
- [18] Cho S B, Noh J S, Park S J. Morphological control of Fe_3O_4 particles via glycothermal process [J]. *J Mater Sci*, 2007, 42: 4877-4886.
- [19] Wan J, Yao Y, Tang G. Controlled-synthesis, characterization, and magnetic properties of Fe_3O_4 nanostructures [J]. *Appl Phys A*, 2007, 89: 529-532
- [20] 于文广, 张同来, 乔小晶, 等. 不同形貌 Fe_3O_4 纳米粒子的氧化沉淀法制备与表征[J]. *无机化学学报*, 2006, 22(7): 1263-1268.
- [21] Zhang L, Dou Y H, Gu H C. Sterically induced shape control of magnetite nanoparticles [J]. *J Crystal Growth*, 2006, 296: 221-226.
- [22] Lin Chia Lung, Lee Chia Fen, Chiu Wen Yen. Preparation and properties of poly (acrylic acid) oligomer stabilized superparamagnetic ferrofluid [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 291: 411- 420.
- [23] W. S. Epling, G. B. Hoflund, J. F. Weaver, S. Tsubota and M. Haruta. $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalyst for water-gas shift reaction prepared by deposition - precipitation[J]. *J. Phys. Chem*, 1996, 100: 9929 - 9934

Preparation of octahedral magnetic nanoparticles by air oxidation

Wang Juan, Xie Anjian, Shen Yuhua *

College of Chemistry & Chemical Engineering, Anhui University (230039)

Abstract

In this paper, octahedral magnetic nanoparticles have been prepared by precipitation from partially oxidated Fe^{2+} using air as natural oxidant, which are superparamagnetic and have high stability in the air. The product was characterized by means of Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and superconductivity quantum Interference device. The results show that, the morphology is octahedron, and the average edge length of Fe_3O_4 is about 30nm, in addition, it is superparamagnetic in the room temperature and the saturation magnetization is 75emu/g.

Keywords: air oxidation octahedral nano magnetic