

单分子前驱体法合成 Fe_3O_4 纳米颗粒

吴 晓¹, 唐井元², 张永才², 汪 浩¹

(1. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124; 2. 扬州大学 化学学院, 江苏 扬州 225002)

摘 要: 在室温下, 用三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、醋酸钠(CH_3COONa)和乙酰丙酮通过简单的沉淀反应得到乙酰丙酮铁($\text{Fe}-(\text{ACAC})_3$)固体粉末, 并以此作为前驱体, 在20%水合肼中80~160℃水热处理12 h制得了纯 Fe_3O_4 (磁铁矿)纳米晶, 利用XRD、TEM、VSM、FTIR和拉曼光谱等多种现代分析测试手段对产品的结构、组成、形貌、大小和磁性等进行了表征, 并探讨了产物可能的合成机理。

关键词: Fe_3O_4 ; 单分子前驱体; 磁性

中图分类号: O 611.4 **文献标识码:** A

0 引言

Fe_3O_4 作为一种最常见的铁的氧化物日益被广泛应用于无机颜料、催化剂、磁性材料、电极材料、气敏元件和生物材料等等^[1-19]。 Fe_3O_4 粒子在纳米范围内因其尺寸和形状而显示出独特的物理和化学性质^[1-19]。例如 Fe_3O_4 纳米粒子的表面积和化学反应活性比块体材料要大得多, 这可以提高催化活性和气敏性质^[6-8]。因此, 目前人们正致力于探索各种各样物理和化学方法来合成 Fe_3O_4 (磁铁矿)纳米粒子^[1-19]。

在众多合成铁的纳米氧化物的方法中, 金属有机化合物前驱体法已经被认为是众多方法之中最简单实用的方法之一, 它不仅仅能够避免使用特殊设备和复杂的工艺流程, 而且这种方法能够很好地控制产品的纯度、均一性、组分、相和微结构^[16-19]。选择适当的金属有机化合物前驱体采用合理的退火或者热解(如溶剂热)过程就可以得到相应的氧化物纳米晶, 这和传统的固相法相比条件温和得多^[19]。 $\text{Fe}-(\text{ACAC})_3$ 因为其廉价、易制备且易分解理所当然地成为制备铁的氧化物纳米粒子和薄膜的理想前驱体^[16-19]。S. Sun等人用乙醇、油酸和油酰胺作溶剂在高温下(265~300℃)分解 $\text{Fe}-(\text{ACAC})_3$ 实现了 Fe_3O_4 纳米粒子的尺寸控制合成^[16-17]。Z. Li等人用 $\text{Fe}-(\text{ACAC})_3$ 和2-吡咯烷酮制备了粒径为5 nm的

Fe_3O_4 粒子^[18]。N. Pinna等人用苄醇或苄胺为溶剂在170~200℃溶剂热条件下分解 $\text{Fe}-(\text{ACAC})_3$ 得到了 Fe_3O_4 纳米粒子^[19]。尽管这些非水溶剂热途径合成铁的氧化物纳米粒子非常有效, 但是它们也难免有些缺点: 大量表面活性剂和昂贵的有毒有机溶剂的使用会带来不同程度的环境问题, 这不利于工业化应用, 而且所制得的纳米粒子通常包覆一定量的有机分子^[16-19]或者含有一些混合相^[19], 这限制了它们在生物医学上的应用。然而, 以 $\text{Fe}-(\text{ACAC})_3$ 为前驱体运用水热法在较低的温度下合成纯相的 Fe_3O_4 纳米晶尚没有报导。

因此, 作者以自制的 $\text{Fe}-(\text{ACAC})_3$ 为前驱体, 在20%水合肼中80~160℃热处理12 h制得了纯 Fe_3O_4 (磁铁矿)纳米晶, 并讨论了实验温度对产物相和尺寸的影响。此外, 对所合成的产品进行了X-射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)和拉曼光谱表征, 并测试了产品的磁性性质, 探讨了可能的合成机理。

1 实验过程

1.1 实验所需试剂及设备

三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR, 中国医药(集团)上海化学试剂公司), 醋酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, AR, 上海化学试剂总厂), 乙酰丙酮(CH_2

收稿日期: 2008-09-14; 修订日期: 2008-10-14

基金项目: 北京市教育厅自然科学基金项目(KM200710005029)

作者简介: 吴 晓(1981-), 女, 山东莱芜人, 北京工业大学博士生, 主要从事纳米材料软化学合成方面的研究。

$(\text{CH}_3\text{CO})_2$, 简称 ACAC, AR. 天津市科密欧化学试剂开发中心), 蒸馏水, 无水乙醇 (AR. 上海振兴化工一厂), 水合肼 (80%) ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, A. R. 上海精细化工科技有限公司)。

聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压反应釜, 烘箱, 马弗炉。

1.2 金属有机化合物前驱体 $\text{Fe} - (\text{ACAC})_3$ 的制备

称取 13.5 g (0.05 mol) 三氯化铁和 20.4 g (0.15 mol) 醋酸钠分别用 140 mL 蒸馏水溶解, 然后室温下将两者在 500 mL 大烧杯中充分搅拌混合, 此时混合溶液为红色透明溶液, 不断搅拌下逐滴加入 17.5 mL (0.16 mol) 乙酰丙酮 $\text{CH}_2(\text{CH}_3\text{CO})_2$, 立即有大量鲜红色的沉淀生成。将反应体系搅拌 2 h, 在空气中陈化 3 h, 然后抽滤, 用水洗涤, 最后在 50 °C 条件下空气中烘干, 得鲜红色粉末。

1.3 铁氧化物纳米晶的制备

称取 $\text{Fe} - (\text{ACAC})_3$ 前驱体 1.765 8 g (0.005 mol), 置于 50 mL 聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中 (内装 20% 的水合肼水溶液) 密封, 然后放入烘箱中 80 ~ 180 °C 水热处理 12 h. 待反应体系自然冷却至室温, 抽滤或离心, 先后用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次, 空气中 60 °C 烘干, 得到黑色的 Fe_3O_4 (磁铁矿) 粉末。

1.4 产品的表征

产品的结构与物相鉴定采用德国 Bruker AXS D8 ADVANCE X - 射线粉末衍射仪 (Cu K_α 辐射, $\lambda = 1.540 6 \text{ \AA}$, 40 kV, 200 mA) 进行测定。

产品的形貌与尺寸观察测试采用荷兰 Philips 公司 Tecnail2 型透射电子显微镜 (TEM, 120 kV) 和荷兰 Philips 公司 XL - 30 型环境扫描电子显微镜 (SEM, 20 kV)。

产品的红外光谱采用德国 Bruker Tensor 27 型傅立叶变换红外光谱仪 KBr 压片进行了测定。

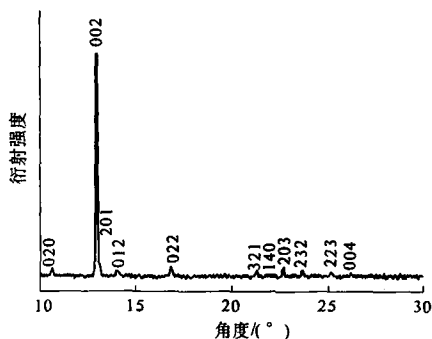
产品的拉曼光谱采用英国 Renishaw Invia 拉曼光谱仪在室温下进行测定, 激发波长 532 nm, 功率 2 mW。

产品的磁性性质采用美国 ADE EV7 型振动样品磁强计 (VSM) 在室温下进行测定。

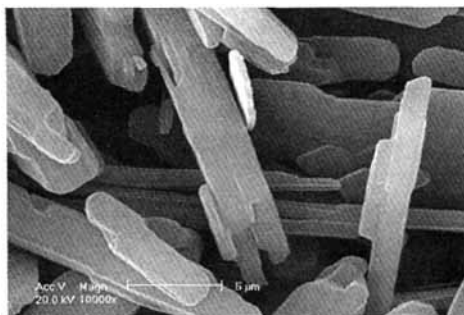
2 结果与讨论

图 1(a) 给出了常温常压下由三氯化铁、醋酸钠和乙酰丙酮于水溶液中沉淀反应所得前驱体的 XRD 图。与标准卡 (JCPDS NO. 30 - 1763) 相对照

可知, 产物为正交晶系乙酰丙酮铁 ($\text{Fe} - (\text{ACAC})_3$), 没有杂质的衍射峰出现; 根据图 1(a) 衍射峰所计算的晶胞参数 $a = 15.333 \text{ \AA}$, $b = 16.441 \text{ \AA}$, $c = 13.566 \text{ \AA}$ 。同时, 由图 1(a) 中强而尖锐的衍射峰可以得知, 产物的结晶性很好。图 1(b) 示出了所得前驱体 $\text{Fe} - (\text{ACAC})_3$ 的 SEM 图, 由图可以看出, 前驱体为 4.2 ~ 83 μm 长 0.5 ~ 3.5 μm 宽的长片状微晶。



(a) 前驱体的 XRD 图



(b) 前驱体的 SEM 图

图 1 前驱体的 XRD 图和 SEM 图

Fig.1 XRD pattern and SEM image of our precursor

图 2 给出了用体积分数 20% 的水合肼水溶液与前驱体在反应釜中 10 ~ 160 °C 反应 12 h 所得产品的 XRD 图。从图中可以看出当反应温度为 10 °C 时, 只得到纯相的 $\text{FeO}(\text{OH})$ 颗粒 (图 2a), 而当反应温度升到 40 °C 得到的是 $\text{FeO}(\text{OH})$ 和 Fe_3O_4 的混合相 (图 2b), 当反应在 20% 的水合肼中 80 °C 反应 12 h, 所得产品的 XRD 图, 如图 2c 所示, 与标准卡 (JCPDS NO. 19 - 0629) 对照可知, 产物均为纯的立方相 Fe_3O_4 (磁铁矿), 而且温度升高衍射峰变得更强更锐, 说明产品随着反应温度的提高或时间的延长结晶性变好。

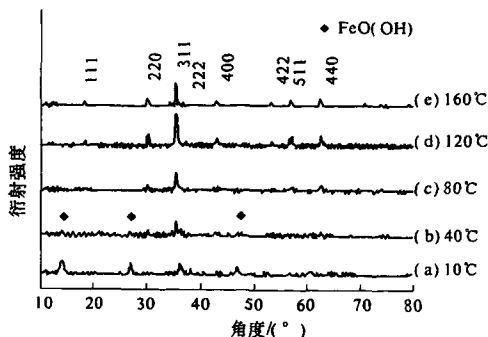


图2 $\text{Fe}-(\text{ACAC})_3$ 前驱体在不同温度下生成产物的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the products derived from the reactions of $\text{Fe}-(\text{ACAC})_3$ and 20 vol. % hydrazine hydrate aqueous solution in autoclaves at

所得的 Fe_3O_4 粉末的结构性质还用拉曼光谱进行了佐证。如图3所示, 306 和 534 cm^{-1} 处的两个弱峰和 667 cm^{-1} 处的强峰分别为 Fe_3O_4 的 E_g 、 T_2g 和 A_1g 振动模式^[20]。另外, 红外光谱(图4)也证实没有溶剂的吸收峰, 也没有 $\text{Fe}-(\text{ACAC})_3$ 分解可能生成的有机副产品的吸收峰, 这说明所得到的产品均为没有有机物包覆的纯相。

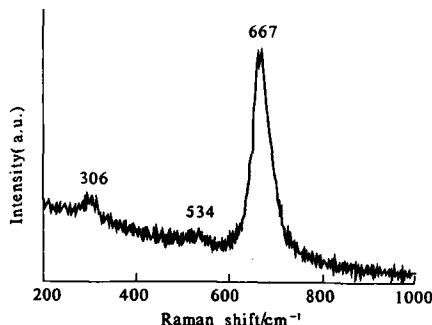


图3 Fe_3O_4 纳米颗粒的拉曼光谱图
Fig.3 Typical Raman spectrum of the as-obtained Fe_3O_4 nanocrystals

图5给出了不同温度下所得产物的 TEM 图片。10 °C 时所得的 $\text{FeO}(\text{OH})$ 颗粒为直径 10 nm, 长度不少于 200 nm 的纳米棒(图5(a)), 周围包覆着一些无定形物质。在 20% 水合肼水溶液中, 80 °C 反应 12 h 所得的 Fe_3O_4 为 8 ~ 16 nm 的纳米晶(图5(b)); 120 °C 反应 0.5 和 12 h 所得的 Fe_3O_4 粉末分别为 6 ~ 21 nm 和 14 ~ 27 nm 的纳米晶(图5(c), 5(d)); 而 160 °C 反应 12 h 所得的 Fe_3O_4 粉末为 20 ~ 90 nm 的纳米晶(图5(e))。这与如图2所示的 XRD 图的结果一致。

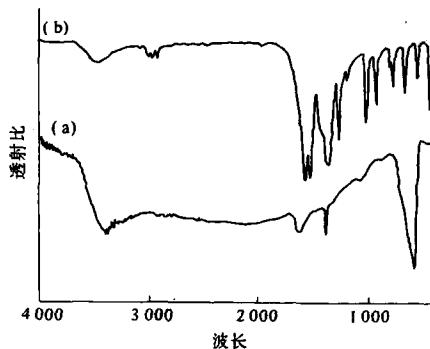
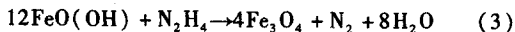
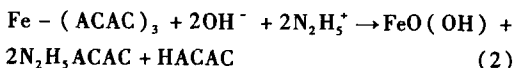
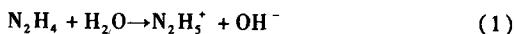


图4 Fe_3O_4 纳米颗粒(a)和前驱体 $\text{FeO}(\text{OH})$ (b) 的 FTIR 图

Fig.4 FTIR spectra of Fe_3O_4 (a) and $\text{FeO}(\text{OH})$ (b) nanocrystals

所得产品可能的合成机理可用如下三个方程式表示:



在生成 Fe_3O_4 的水热过程中, 一方面水合肼的强碱性(式(1), $K_b = 1.3 \times 10^{-6}$ ^[24])更有助于 $\text{Fe}-(\text{ACAC})_3$ 的水解反应向右进行(式(2)), 另一方面在 80 ~ 120 °C 水热条件下碱性溶液中水合肼的强还原性($E^\circ(\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4e^-) = -1.16\text{ V}$ ^[24])把中间产物 $\text{FeO}(\text{OH})$ 还原成为 Fe_3O_4 (式(3))

另外, 在详细的表征和分析 XRD/TEM/SEM/Raman/FT-IR 等数据后, 我们认为物相从前驱物 $\text{FeO}(\text{OH})$ 转变到 Fe_3O_4 是一个动力学过程, 包括下面两个阶段: $\text{FeO}(\text{OH})$ 根据“溶解-重结晶”机理溶解消失, 逐渐形成 Fe_3O_4 的微小晶核; Fe_3O_4 晶核根据“Ostwald 熟化”过程生长为稳定的 Fe_3O_4 纳米晶。

众所周知, 溶解度在纳米颗粒的生长阶段起了非常重要的作用^[23, 25]。在水热过程中, 在反应的初始阶段大量的 $\text{FeO}(\text{OH})$ 晶核快速生产并伴随着 $\text{FeO}(\text{OH})$ 颗粒的生长。由于随着温度和压力的不断增加许多氧化物在水中的溶解度都会增加^[26]。因此, 与 Fe_3O_4 相比, $\text{FeO}(\text{OH})$ 的溶解度较大, 因此更倾向于第二阶段的生长, 生成更稳定的 Fe_3O_4 纳米颗粒。而 Fe_3O_4 纳米颗粒的长大也是基于小粒径粒子的溶解度大于大粒径粒子的溶解度, 也就是典型的 Ostwald 熟化机理。

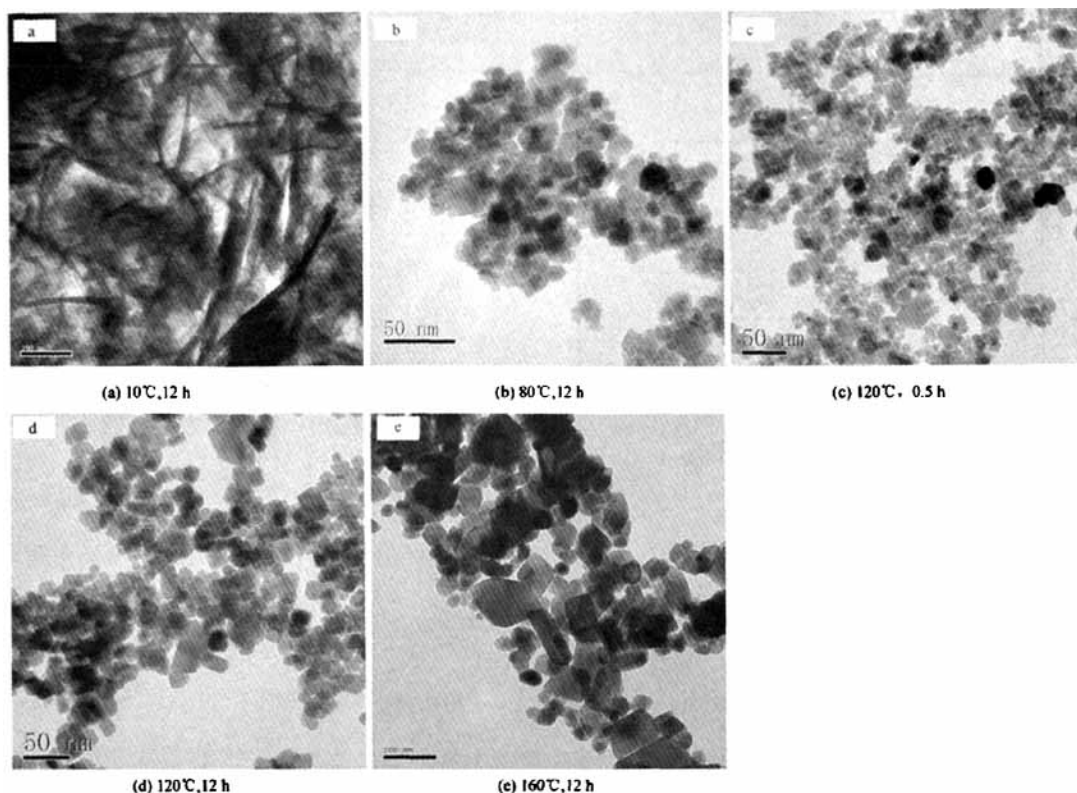


图5 $\text{Fe}-(\text{ACAC})_3$ 在不同温度下反应生成产物的 TEM 图

Fig. 5 TEM images of the products prepared by hydrothermal processing of $\text{Fe}-(\text{ACAC})_3$ in 20 vol. % hydrazine hydrate aqueous solution under the different conditions

图6给出了在20%水合肼中80℃和160℃反应12 h所得 Fe_3O_4 样品的磁滞回线。80℃反应12 h所得样品的 M_s 、 M_r 、 H_c 和 M_r/M_s 依次为11.2、0.85 emu/g、34 Oe和0.076,而160℃反应12 h所得样品的相应值依次为14.5、3.0 emu/g、131.2 Oe和0.207,很显然前者的相应值要比后者的小很多,这主要归因于前者的粒子尺寸比后者小^[11-14]。

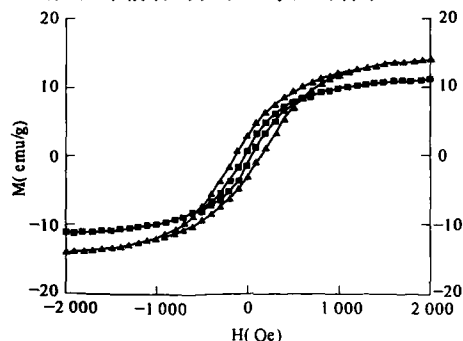


图6 Fe_3O_4 纳米颗粒的磁滞回线图
Fig. 6 Magnetic hysteresis curves of the Fe_3O_4 nanocrystals

3 结论

采用自备的 $\text{Fe}-(\text{ACAC})_3$ 作为前驱体,在20%水合肼中80~160℃热处理制得了纯 Fe_3O_4 (磁铁矿)纳米晶,所合成的产品进行了XRD、TEM、FTIR和拉曼光谱表征,并测定了其磁性性质,还提出了可能的合成机理。本实验方法简单、条件温和而且原料便宜,适合大规模地生产 Fe_3O_4 纳米粉末。这种方法还可以扩展到其它许多重要金属氧化物纳米粉末的制备,因为许多金属离子(如 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 TiO^{2+} 、 ZrO^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Y^{3+} 等等)都能和乙酰丙酮生成金属-乙酰丙酮化合物,然后用水热法就可以得到相应纳米金属氧化物。

参考文献:

- [1] GUARDIA P, BRUGAL B B, ROCA A G, et al. Surfactant effects in magnetite nanoparticles of controlled size [J]. Magn. Mater. 2007, 316: 756-759.

- [2] LIAN S, WANG E, GAO L, et al. Growth of single - crystal magnetic nanowires from Fe_3O_4 nanoparticles in a surfactant - free hydrothermal process [J]. Solid State Commun., 2004, 132: 375 - 378.
- [3] MORNET S, VASSEUR S, GRASSET F, et al. Magnetic nanoprticle design for medical applications [J]. Solid State Chem., 2006, 34: 237 - 247.
- [4] ZHANG J, CHEN J, WANG Z. Surfactant - assisted preparation of single - crystalline Fe_3O_4 nanowires under low magnetic field [J]. Mater. Lett., 2007, 61: 1629 - 1632.
- [5] SI S, LI C, WANG X, et al. Magnetic monodisperse Fe_3O_4 nanoparticles [J]. Cryst. Growth Des., 2005, 5: 391 - 393.
- [6] ZHU Y, ZHAO W, CHEN H, et al. A Simple one - pot self - assembly route to nanoporous and monodispersed Fe_3O_4 particles with oriented attachment structure and magnetic property [J]. J. Phys. Chem. C, 2007, 111: 5281 - 5285.
- [7] CHIN K C, CHONG C L, POH C K, et al. Large - scale Synthesis of Fe_3O_4 nanosheets at Low temperature. J. Phys. Chem. C, 2007, 111: 9136 - 9141.
- [8] XUAN S, HAO L, JIANG W, et al. A FeCO_3 precursor - based route to micro sized peanutlike Fe_3O_4 . Cryst [J]. Growth Des., 2007, 7: 430 - 434.
- [9] ZHANG L, DOU Y, GU H. Sterically induced shape control of magnetite nanoparticles [J]. J. Cryst. Growth, 2006, 296: 221 - 226.
- [10] LIN C R, CHU Y M, WANG S C. Magnetic properties of magnetite nanoparticles prepared by mechanochemical reaction [J]. Mater. Lett., 2006, 60: 447 - 450.
- [11] SIMEONIDIS K, MOURDIKODIS S, MOULLA M, et al. Controlled synthesis and phase characterization of Fe - based nanoparticles obtained by thermal decomposition [J]. J. Magn. Magn. Mater., 2007, 316: e1 - e4.
- [12] XU J, YANG J, FU W, et al. Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol - gel method [J]. J. Magn. Magn. Mater., 2007, 309: 307 - 311.
- [13] WANG J, ZHANG K, PENG Z, et al. Magnetic properties improvement in Fe_3O_4 nanoparticles grown under magnetic fields [J]. J. Cryst. Growth, 2004, 266: 500 - 504.
- [14] GNANAPRAKASH G, PHILIP J, JAYAKUMAR T, et al. Effect of digestion time and alkali addition rate on physical properties of magnetite nanoparticles [J]. J. Phys. Chem. B, 2007, 111: 7978 - 7986.
- [15] THAPA D, PALKAR V R, KURUP M B, et al. Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route. Mater. Lett., 2004, 58: 2692 - 2694.
- [16] SUN S, ZENG H, ROBINSON D B, et al. Monodisperse MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) nanoparticles. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 273 - 279.
- [17] SUN S, ZENG H. Size controlled synthesis of magnetite nanoparticles [J]. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 8204 - 820.
- [18] LI Z, CHEN H, BAO H, et al. One - pot reaction to synthesize water - soluble magnetite nanocrystals [J]. Chem. Mater., 2004, 16: 1391 - 1393.
- [19] PINNA N, GRANCHAROY S, BEATO P, et al. Magnetite nanocrystals: nonaqueous synthesis characterization and Solubility [J]. Chem. Mater., 2005, 17: 3044 - 3049.
- [20] PINNA N, GARNWEITNER G, ANTONIETTI M, et al. A general nonaqueous route to binary metal oxide nanocrystals involving a C - C bond cleavage [J]. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 5608 - 5612.
- [21] CHAMRITSK I, BURNS G. Infrared - and raman - active phonons of magnetite, maghemite, and hematite: a computer simulation and spectroscopic study [J]. J. Phys. Chem. B, 2005, 109: 4965 - 4968.
- [22] SHEBANOVA O N, LAZOR P. Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe_2O_4): a new assignment for the vibrational spectrum [J]. Solid State Chem., 2003, 174: 424 - 430.
- [23] ZENG J, XIN M, LI K, et al. Transformation process and photocatalytic activities of hydrothermally synthesized Zn_2SnO_4 nanocrystals [J]. J. Phys. Chem. C, 2008, 112: 4159 - 4167.
- [24] CHANG W B. Concise handbook of analytical chemistry (in Chinese), Beijing University Publishing Company, Beijing, 1981.
- [25] XI G, XIONG K, ZHAO Q, et al. Nucleation - dissolution - recrystallization: a new growth mechanism for selenium Nanotubes [J]. Cryst. Growth Des., 2006, 6: 577 - 582.
- [26] CHEN M, XIE Y, LU J, et al. Synthesis of rod -, twinrod -, and tetrapod - shaped CdS nanocrystals using a highly oriented solvothermal recrystallization technique [J]. J. Mater. Chem., 2002, 12: 748 - 753.

(下转第27页)

714-718.

Preparation of V-doped TiO₂/AC Photocatalyst with Visible Light Response

XU Jing-jing^{1,2,3}, AO Yan-hui^{1,2,3}, FU De-gang^{1,2,3}, YUAN Chun-wei^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Bioelectronics, Southeast University, Nanjing 210096, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China; 3. Key Laboratory of Environmental and Bio-Safety in Suzhou, Research Institute of Southeast University, Suzhou 215123, China)

Abstract: V-doped titania-coated activated carbon photocatalyst was prepared by hydrothermal method under mild condition. The characterization of the material was determined via X-ray diffraction, scanning electron microscopy, diffuse reflection, infrared spectra and fluorescence spectra. Results showed that V-doped TiO₂/AC particles were consist of anatase phase, and no vanadium-derived peak was detected. V-doped TiO₂ particles were deposited on the surface of AC to form a micro-nano structure. Enhanced OH density and slow recombination of photo-carries were detected in V-doping TiO₂. This photocatalyst exhibited better photodegradation efficient of 4-chlorophenol than TiO₂ and P25 under visible illumination. It could be due to expansion of absorption edge by vanadium-doping and the synergistic effect of AC.

Key words: vanadium doped; titania; photocatalysis; activated carbon; visible light

(上接第 21 页)

Hydrothermally Synthesis of Fe₃O₄ Nanocrystals by Decomposition of a Single-source Molecular Precursor

WU Xiao, TANG Jing-yuan, ZHANG Yong-cai, WANG Hao

(1. The College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, 225002, China)

Abstract: Pure Fe₃O₄ nanocrystals with different sizes were synthesized via hydrothermal processing of an easily obtained, air-stable metallorganic molecular precursor (ferric acetylacetonate: Fe-(ACAC)₃) in 20 vol. % hydrazine hydrate aqueous solution at 80-160 °C for 12 h. The phase, purity and size of the resultant products were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and transmission electronic microscope (TEM), and the possible formation mechanism of Fe₃O₄ was tentatively proposed. The formation process of Fe₃O₄ nanocrystals indicated that the phase transformation probably evolved via a "dissolution-recrystallization" mechanism and accompanying the "Ostwald ripening" process. The hysteresis loops of the as-prepared Fe₃O₄ nanocrystals exhibited a ferromagnetic behavior with saturation magnetization (M_s), remanence (M_r) and coercive force (H_c) values varying in the range of 11.2-14.5 emu/g, 0.9-3.0 emu/g and 34.0-131.2 Oe at room temperature.

Key words: Fe₃O₄ nanocrystal; hydrothermally; single-source