

# 油相稳定分散 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子的制备研究

张和鹏,张秋禹,张宝亮,范新龙,雷星锋,厉向杰

(西北工业大学理学院应用化学系,陕西 西安 710072)

**摘要:**分别采用热分解法及共沉淀油酸同步修饰法制备了2种可以在油相稳定分散的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子,并对热分解法制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的反应条件进行了优化,考察了热分解温度、熟化时间对颗粒粒径、形貌及磁性能的影响。通过 TEM、VSM 和 FTIR 等表征手段对2种方法制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的油相分散稳定性、颗粒形貌及粒径、比饱和磁化强度及表面性质进行了比较。结果表明:热分解法制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子表现出更好的油相分散稳定性,共沉淀油酸同步修饰法制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子则表现出更好的磁响应性。

**关键词:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 纳米粒子; 热分解; 表面修饰

**中图分类号:** O614; TQ13

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2012)01-0050-03

## Preparation of oil-based stabilized dispersion of $\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles

ZHANG He-peng, ZHANG Qiu-yu, ZHANG Bao-liang, FAN Xin-long, LEI Xing-feng, LI Xiang-jie  
(Department of Applied Chemistry, College of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** Two kinds of oil-based stabilized dispersion of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles were prepared by thermal decomposition and surface modification of water-based  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by coprecipitation method. Process conditions for preparing  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles by thermal decomposition were optimized. The effects of thermal decomposition temperature and aging time on particles size, morphology and magnetic properties were studied. Oil-based stabilized dispersion, particles size and morphology, specific saturation magnetization and surface properties were characterized by TEM, VSM and FTIR. Compared with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles prepared by surface modification, it is found that the stability of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles prepared by thermal decomposition is better, but its magnetic response property is worse.

**Key words:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; nanoparticles; thermal decomposition; surface modification

磁性纳米粒子由于具有独特的光、电、热、磁等性能,以及其在靶向给药<sup>[1]</sup>、记录材料<sup>[2]</sup>、催化载体<sup>[3]</sup>及生物分离<sup>[4]</sup>等领域的广泛应用而成为研究的焦点。磁性纳米粒子中以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子应用最为广泛,目前制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的方法很多,如工艺较为成熟的共沉淀法<sup>[5]</sup>,目前研究比较多的热分解法<sup>[6]</sup>,以及微乳液法<sup>[7]</sup>、水热法<sup>[8]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[9]</sup>等。上述方法中除了热分解法以外其余方法制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子均具有良好的水相稳定分散性,但很多情况下需要  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子能在油相中稳定分散,如采用悬浮聚合或细乳液聚合制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /聚合物磁性复合微球过程中,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子在聚合单体中的稳定分散性直接影响产物产率及磁球磁含量;在制备油性墨粉过程中,要求磁性粒子( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子或铁氧体超细颗粒)能够在油性体系中长期稳定。制备油相稳定分散  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子

的方法分为直接法和间接法,热分解法是一种一步直接制备油相稳定分散  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的方法,该方法制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子具有非常好的油相稳定分散性,无团聚、不沉积,但有机溶剂用量及耗能较大;间接法又称修饰法,即先制备得到水相稳定分散的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子,再通过物理包覆或化学偶联的方法使其转化为油相稳定分散的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子,此过程较为环保,但粒子分散性略差于热分解法制得的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子。笔者分别采用直接法(热分解法)和间接法(油酸同步共修饰法)制备了2种油相分散的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子,并对其性质进行了比较。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及设备

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (AR, 西安三浦精细化工厂生产);  
 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (AR, 西安三浦精细化工厂生产); NaOH

收稿日期:2011-08-24

基金项目:国家“973”计划项目(2010CB635111);西北工业大学基础研究基金项目(G9KY1020);西北工业大学研究生创业种子基金资助项目(Z2011009)

作者简介:张和鹏(1978-),男,博士生,讲师,zhanghepeng@nwpu.edu.cn;张秋禹(1965-),女,博士,“长江学者”特聘教授,主要从事纳米高分子复合材料的研究工作,通讯联系人,qyzzhang@nwpu.edu.cn。

(AR,西安化学试剂厂生产);油酸(AR,天津市北辰方正化工试剂厂生产);油胺(AR,国药集团化学试剂有限公司生产);环己烷(AR,天津市河东区红岩试剂厂生产), $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (AR,天津巴斯夫化工有限公司生产);二苯醚(AR,天津市科密欧化学试剂开发中心生产);十六醇(AR,天津市富宇精细化工有限公司生产)。

比饱和磁化强度测量在 LakeShore 公司生产的 LakeShore7307 型振动样品磁强计(VSM)上进行;透射电镜(TEM)数据由 JEM-3010(日本电子株式会社生产)测得;红外光谱(FTIR)数据由德国布鲁克公司 TENSOR27 型红外光谱仪测得。

### 1.2 热分解法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子

称取 1.1 g  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、4.85 g 十六醇、1.7 g 油酸、1.6 g 油胺、20 g 二苯醚混合后通氮气并低速搅拌。将混合物升温至分解温度并保持 120 min;然后再升温至 265℃ 回流熟化一定时间,得到棕黑色的混合物,移去热源冷却至室温后向混合物中加入乙醇,通过磁场作用富集到黑色沉淀,即  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子;最后将产物用己烷分散备用。

### 1.3 共沉淀油酸同步修饰法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子

称取 6.5 g 的  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和 9 g 的  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,充分溶于 150 mL 的水中,并加入到 500 mL 的四口瓶中。氮气保护下加热至 60℃,然后将 6.0 g 的 NaOH 溶解在 80 mL 水中快速倒入四口瓶,高速搅拌并随即加入 6.0 g 的油酸,保温 30 min,升温至 90℃ 保温熟化 45 min。冷却至室温,修饰后的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子用环己烷分散出来备用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热分解温度对 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子形貌的影响

有机铁逐渐分解、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体逐渐长大是在高温下进行的过程,温度的高低对晶体的成长速度有很大影响,从而最终影响所制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的大小及形貌。为此,研究了热分解温度对所制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的影响。不同热分解温度下制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的 TEM 图如图 1 所示。由图 1 可以看出,随着热分解温度的增高,制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的粒径有所增加,形貌(类球形)经历先变好又变差的过程。这是由于随着热分解温度的升高,晶体生长速度加快,在相同的时间内,晶体变大,因此其粒径随热分解温度的升高而增加,球形度也随熟化温度的升高而逐渐变好。但是当熟化温度过高时,晶体生长过快使其形貌难于控制,球形度反而变差。

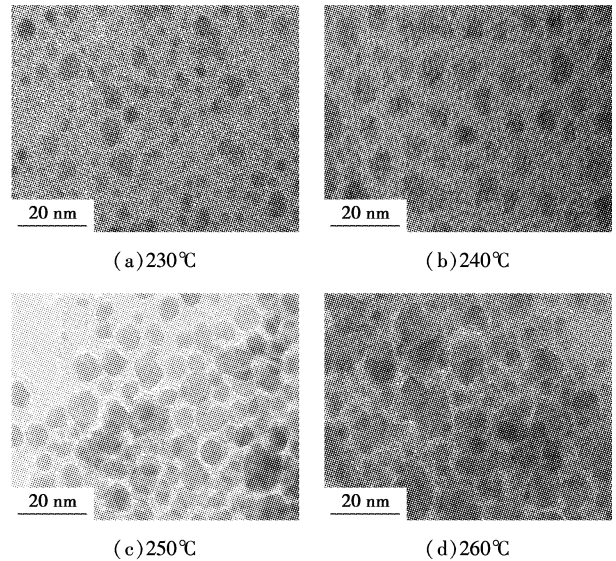


图 1 不同熟化温度制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的 TEM 图

### 2.2 熟化时间对 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子的形貌及磁性能的影响

不同熟化时间制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的 TEM 图如图 2 所示。从图 2 可以看出,随着熟化时间的延长, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的粒径明显增大,且形貌的同一性变差,当熟化时间为 1.5 h 时,粒子的形貌以及粒径分布都为相对较佳状态。其原因主要是在相同的熟化温度下,熟化时间越长晶体生长时间越长,其粒径增加。

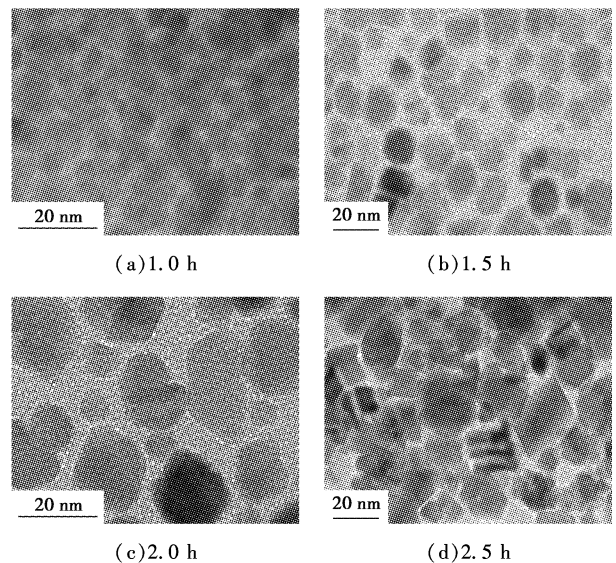
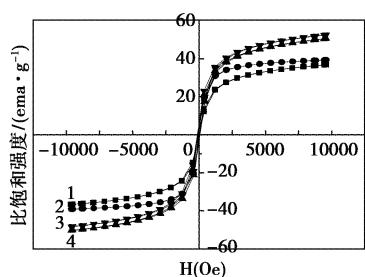


图 2 不同熟化时间制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的 TEM 图

不同熟化时间制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的磁响应性曲线如图 3 所示。由图 3 可以看出,随着熟化时

间的延长,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的最大比饱和磁化强度随之增大,当熟化时间由 2 h 增大到 2.5 h 时,磁响应性增大不大,这与图 2 给出的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子粒径变化基本相同,与 Buske 等<sup>[10]</sup> 报道的随着 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子粒径的增大、晶形完整性变好、粒子的磁响应性增强一致。



1—1.0 h;2—1.5 h;3—2.0 h;4—2.5 h

图3 不同熟化时间制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的磁响应性曲线

### 2.3 同步修饰法与热分解法制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的形貌比较

图 4 为 2 种方法制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的 TEM 图。由图 4 可以看出,经由油酸修饰的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的粒径(平均粒径约为 17 nm,粒径分布为 9 ~ 22 nm)大于热分解法制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的粒径(平均粒径约为 9 nm,粒径分布为 7 ~ 12 nm);分散性上,热分解法制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子明显好于油酸同步修饰法。2 种方法制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子均易于分散在非极性溶剂(环己烷)中,并能够形成长期稳定的悬浮液。

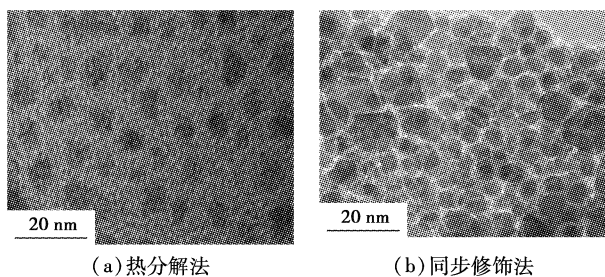
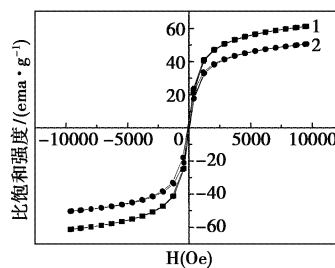


图4 2种方法制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的 TEM 图

### 2.4 2种方法制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子磁性能的比较

对油酸同步修饰法与热分解法制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的磁性能进行比较,绘制出磁响应性曲线如图 5 所示。由图 5 中的曲线可以看出,油酸同步修饰的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的最大比饱和磁化强度为 62 emu/g,热分解法制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子最大比饱和磁化强度为 51 emu/g。这主要是由于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳

米粒子的磁响应性与粒子的粒径关系紧密,随着粒子粒径的增大其磁响应性随之增大,由 TEM 图(见图 4)看到油酸修饰的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的粒径大于热分解法制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子,因此,油酸同步修饰制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子磁性能高于热分解法制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子。

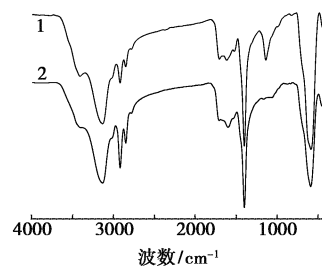


1—油酸同步修饰法;2—热分解法

图5 2种方法制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的磁响应性曲线

### 2.5 2种方法制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子表面性质比较

将油酸同步修饰的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子与热分解法制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子进行红外分析,结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,2 种磁性纳米粒子谱图中 588 cm<sup>-1</sup>处均出现 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的红外特征吸收峰,且表面所包覆的有机物的特征吸收峰基本相同,这说明热分解法制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子表面包覆物主要为油酸。



1—油酸同步修饰法;2—热分解法

图6 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的红外谱图

## 3 结语

分别采用油酸同步修饰法与热分解法制备了 2 种油相稳定分散的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子,两者的最大比饱和磁化强度分别为 62 emu/g 和 51 emu/g。通过对热分解法制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子工艺的考察,得出随着热分解温度的增高、熟化时间的延长,制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的粒径有所增加,磁响应性随之增强,形貌(类球形)经历先变好又变差的过程。比较

(下转第 54 页)

分别为 0.2% ~ 1.6%、1.0% ~ 4.0%、0.2% ~ 0.8%、20% ~ 26%。设计均匀实验,以镁水泥试块 28 d 强度  $Y$  作为评价实验方案优劣的指标<sup>[17-19]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 建模分析

通过 DPS 均匀实验设计确定具体实验内容,设计均匀实验方案及所得实验结果如表 1 所示。

表 1 镁水泥制备实验结果

编号	因素				28 d 强度 $Y$ /MPa
	$X_1$ (KCl)	$X_2$ (MgSO <sub>4</sub> )	$X_3$ (NaCl)	$X_4$ (MgCl <sub>2</sub> )	
$n_1$	0.4	2.5	0.8	26	62.4400
$n_2$	0.6	3.0	0.2	20	51.0000
$n_3$	1.0	4.0	0.6	22	43.9900
$n_4$	1.2	1.5	0.2	26	64.5800
$n_5$	0.8	0.5	0.6	24	60.2500
$n_6$	0.2	1.0	0.4	22	54.2800
$n_7$	1.4	2.0	0.8	20	49.3200
$n_8$	1.6	3.5	0.4	24	71.1000

### 2.2 二次多项式模型回归

采用 DPS 数据处理系统软件包对实验数据进行二次多项式逐步回归,得到各因素同镁水泥强度之间关系的数学模型:

$$Y = 46.6104131 - 43.14296444X_2 + 0.014470213934X_4X_4 + 44.63536396X_1X_3 -$$

$0.8517691575X_1X_4 - 26.291307915X_2X_3 + 2.4776115474X_2X_4$ ,  $F$  值为 22182.5342, 显著水平  $p = 0.0051$ ; 显著性检验表明方程有效。各因素的方差分析见表 2。

表 2 方程各因素方差分析

	回归系数	标准回归系数	偏相关系数	$t$ 值	$p$ 值
$X_2$	-43.1430	-5.8661	-1.0000	112.4880	0.0057
$X_4X_4$	0.0145	0.1768	0.9970	12.9842	0.0489
$X_1X_3$	44.6354	1.6911	1.0000	102.2439	0.0062
$X_1X_4$	-0.8518	-1.0889	-0.9999	80.3215	0.0079
$X_2X_3$	-26.2913	-2.4308	-1.0000	140.9784	0.0045
$X_2X_4$	2.4776	7.6124	1.0000	152.6037	0.0042

复相关系数  $R = 0.999996$ ; 决定系数  $R^2 = 0.999992$ ; 剩余标准差  $SSE = 0.065$ ; 调整相关系数  $Ra = 0.999974$ ; 调整决定系数  $Ra^2 = 0.999947$ 。

方程中缺少  $X_1$ 、 $X_3$ 、 $X_4$  的一次项,  $X_1$ 、 $X_2$  和  $X_3$  的二次项及  $X_1X_2$ 、 $X_3X_4$  的交互项, 说明这些变量对于回归模型的贡献很小, 被剔除。根据模型结果分析可知, 所选 4 种变量中只有  $X_2$  项对回归方程影响最显著, 说明 MgSO<sub>4</sub> 对镁水泥的强度有较显著影响。另外,  $X_1X_3$ 、 $X_2X_3$ 、 $X_4X_4$ 、 $X_1X_4$ 、 $X_2X_4$  对方程也有贡献, 从表 2 中对各因素的方差分析结果可以看出, 方程中各因素对镁水泥强度的影响顺序为  $X_1X_3 > X_2 > X_2X_3 > X_2X_4 > X_1X_4 > X_4X_4$ 。

(上接第 52 页)

2 种方法制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子发现, 热分解法制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子表现出更好的油相分散稳定性, 共沉淀油酸同步修饰法制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子则表现出更好的磁响应性。

### 参考文献

[1] Marie-Sophie Martina, Claire Wilhelm, Sylviane Lesieur, *et al.* The effect of magnetic targeting on the uptake of magnetic-fluid-loaded liposomes by human prostatic adenocarcinoma cells[J]. *Biomaterials*, 2008, 29:4137-4145.

[2] Mendoza-Rese'ndez R, Morales M P, Serna C J, *et al.* Reduction mechanism of uniform iron oxide nanoparticles to metal used as recording media[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2003, 23: 1139-1142.

[3] Maria Claesson E, Nilesh C Mehendale, Robertus J M, *et al.* Magnetic silica colloids for catalysis[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 311:41-45.

[4] Daniela C Culita, Gabriela Marinescu, Luminita Patrona, *et al.* Superparamagnetic nanomagnetites modified with histidine and tyro-

sine[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 111:381-385.

[5] Hong R Y, Li J H, Li H Z, *et al.* Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles without inert gas protection used as precursors of magnetic fluids [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, 1605-1614.

[6] Sun S H, Zeng H, David B Robinson, *et al.* Monodisperse MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 273-279.

[7] Vidal-Vidal J, Rivas J, Lopez-Quintela M A. Synthesis of monodisperse maghemite nanoparticles by the microemulsion method[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects* 2006, 288: 44-51.

[8] Cabrera L, Gutierrez S, Menendez N, *et al.* Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53:3436-3441.

[9] Xu J, Yang H B, Fu W Y, *et al.* Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 309:307-311.

[10] Buske N, Sonntag H, Gotze T. Magnetic fluids-their preparation, stabilization and applications in colloid science[J]. *Colloids and Surface*, 1984, 12:195-202. ■