

## 软模板法制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 空心结构微球

俞凌杰<sup>1,2</sup>, 袁方利<sup>1</sup>, 王熙<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100080; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 以 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 NH<sub>4</sub>Ac 为反应物, 乙二醇为溶剂热介质, 制备了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 空心结构微球. 通过 X 射线衍射、场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜和振动样品磁强计对产物的结构、形貌及磁性能进行了表征, 并研究了反应温度和反应时间对产物形貌的影响, 得出了制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 空心结构微球适宜的反应温度为 200 °C, 反应时间为 12 h. 此条件下得到的产物形貌均匀且表面光滑, 平均粒径约为 400 nm, 具有铁磁性, 饱和磁化强度为 73.51 emu/g. 反应过程中原位产生的氨气气泡是空心结构 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 微球形成的软模板, 该方法是制备空心结构微球的一种简单有效途径.

**关键词:** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 微球; 空心结构; 软模板; 制备

**中图分类号:** TQ138.1<sup>+</sup>2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2008)02-0394-05

### 1 前言

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 是一种重要的反尖晶石结构的铁氧化物材料, 在磁存储、催化、陶瓷颜料和磁流体等方面具有广泛的应用. 此外, 它具有很好的生物相容性和磁响应性, 在生物及医药领域内可广泛用于细胞分离、固定化酶、免疫诊断及药物的靶向释放等<sup>[1,2]</sup>.

人们对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的制备及其应用开展了大量研究, 采用化学共沉淀法<sup>[3]</sup>、有机高温分解法<sup>[4]</sup>、水热法<sup>[5]</sup>和微乳液法<sup>[6]</sup>等制备出了各种形貌的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 其中, 空心结构 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性微球更是引起了人们的广泛关注. 模板法是制备空心结构材料的一种有效途径. Yu 等<sup>[7]</sup>和 Wang 等<sup>[8]</sup>分别采用十二烷胺(Dodecylamine, DDA)和 1,6-己二胺为表面活性剂, 以形成的胶束作为软模板制备出了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 空心磁性微球, 但这类软模板往往需要借助大量的有机物质, 容易形成污染. Huang 等<sup>[9]</sup>以亲水修饰后的聚苯乙烯(Polystyrene, PS)球为硬模板, 通过沉积-煅烧制备出了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 介孔微球. 这种硬模板方法易于推广, 具有普遍性且相对容易控制, 但缺点是需要经历多步复杂操作. 因此, 探寻一种相对环保且简单快捷的方法成为制备空心结构 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料的重要研究内容.

气泡作为一类新的软模板被用于制备空心结构材料, 最早用于制备 ZnSe 空心结构微球, 借助水合肼分解产生的 N<sub>2</sub> 气泡作为团聚模板, 形成 ZnSe 空心结构微球<sup>[10]</sup>. Chen 等<sup>[11]</sup>利用硫脲分解产生的 CO<sub>2</sub> 气泡为软模板制备出了 CuS 中空结构材料. Deng 等<sup>[12]</sup>报道了以 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 NaAc 为反应物, 乙二醇为溶剂热反应介质制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 实心微球的方法. 据此, 考虑引入其他易

分解且能产生气体的反应物来形成气泡, 通过形成的气泡模板辅助 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 空心结构微球的形成. 本工作引入 NH<sub>4</sub>Ac, 利用其分解产生的 NH<sub>3</sub> 气泡作为团聚软模板, 一步法制备出了空心结构的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 微球, 并研究了不同反应温度和时间对产物形貌的影响.

### 2 实验

#### 2.1 试剂与仪器

六水合氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)、无水醋酸铵(NH<sub>4</sub>Ac)和乙二醇购自北京化学品试剂公司, 均为分析纯.

产物的物相分析用 Philips X'Pert Pro X 射线衍射仪, 测试条件: 铜靶, λ=0.1541 nm, 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA, 步宽 0.02°, 扫描角度为 10°~70°.

产物形貌用 JSM-6700F 扫描电子显微镜(日本电子公司, 工作电压 10 kV)和 HITACHI-8100 透射电子显微镜(日立公司, 工作电压 200 kV)观察. 产物的磁性能通过 LDJ9600 振动样品磁强计(美国 LDJ 电子)测量.

#### 2.2 制备方法

称取 0.005 mol FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 置于聚四氟乙烯反应釜中, 再加入 60 mL 乙二醇, 磁力搅拌使其充分溶解. 然后加入 0.05 mol NH<sub>4</sub>Ac, 继续搅拌 30 min. 将反应釜置于不锈钢外套中封严, 置于 200~225 °C 的烘箱中加热, 恒温 8~24 h 后取出, 自然冷却至室温, 打开釜盖, 除去上层清液, 经离心后收集底部黑色产物, 然后分别用去离子水和无水乙醇洗涤 3~4 次. 最后将产物置于 60 °C 烘箱中烘干 4 h 备测.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 产物结构与形貌

图 1 是  $200^\circ\text{C}$  温度下反应 12 h 后所得产物的 XRD 谱图. 图中出现了 8 个明显的衍射峰, 并且各衍射峰的位置和相对强度均与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 XRD 标准谱图(JCPDS 79-0419)一致, 对应的衍射晶面分别为(111), (220), (311), (222), (400), (422), (511)和(440), 表明所制备的产物为立方相的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 其晶格参数  $a=0.83969\text{ nm}$ . 此外, 谱图中没有发现其他物质的衍射峰, 说明合成得到的产物为纯的立方相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

图 2(a)是  $200^\circ\text{C}$  温度下反应 12 h 合成产物的扫描电镜图, 可以看出, 产物为均一的球形颗粒, 大小均匀, 粒径约为  $400\text{ nm}$ . 进一步观察发现部分颗粒表面有开口, 对开口的单个颗粒做了进一步放大观察, 如图 2(a) 右上角插图, 可以很清晰地看出球形颗粒呈开口状空心结构. 图 2(b)是产物对应的 TEM 图, 可以看出, 颗粒中

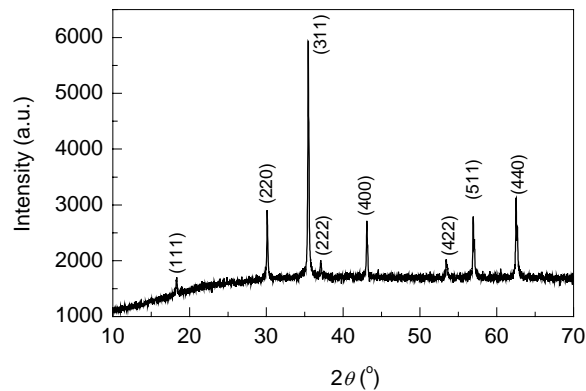
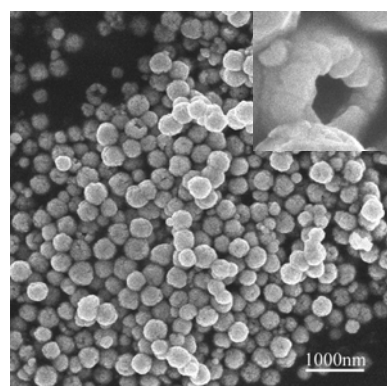
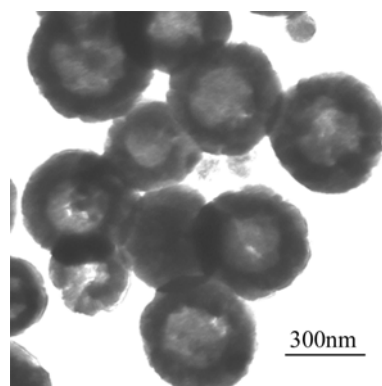


图 1 产物的 XRD 谱图  
Fig.1 XRD pattern of the product

心颜色很浅, 颗粒外部形成很深的一层圈, 这进一步证实了产物具有球状空心结构. 据估算, 产物的壁厚约为  $80\text{ nm}$ , 空心直径约为  $200\text{ nm}$ , 这与 SEM 观察到的颗粒大小基本一致.



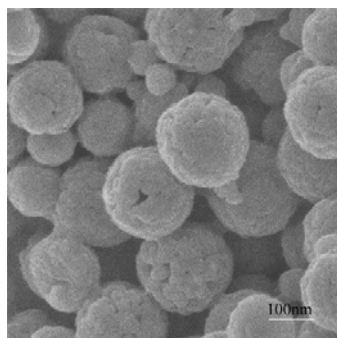
(a) SEM



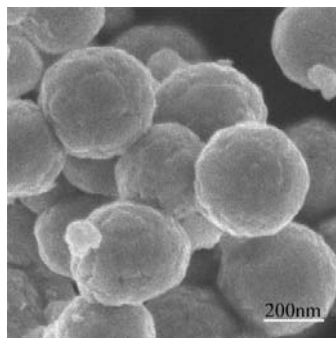
(b) TEM

图 2  $200^\circ\text{C}$  反应 12 h 所得产物的 SEM 和 TEM 图

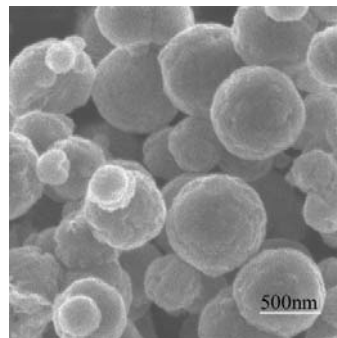
Fig.2 SEM and TEM images of prepared  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  microspheres at  $200^\circ\text{C}$  for 12 h



(a) 8 h



(b) 12 h



(c) 24 h

图 3  $200^\circ\text{C}$  下不同反应时间所得产物的 SEM 图

Fig.3 SEM images of the product at  $200^\circ\text{C}$  under different periods of reaction time

#### 3.2 反应时间对产物形貌和大小的影响

反应时间对产物的形貌有显著影响. 图 3 是  $200^\circ\text{C}$

下反应不同时间所得产物的 SEM 图. 可以看出, 随着反应时间的延长, 产物的尺寸逐渐增大, 且表面趋于光

滑. 反应 8 h 所得产物颗粒粒径约为 200 nm, 球形不很规则, 表面凹凸不平, 且有明显的沟纹[图 3(a)]; 当反应时间增加到 12 h 时, 得到的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒约为 400 nm 左右, 呈规则的球形, 且表面比较光滑[图 3(b)]; 当反应时间继续增加到 24 h 时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒已经长大到约 600 nm 左右, 颗粒表面已经完全成为光滑的球形[如图 3(c)]. 进一步延长反应时间, 颗粒尺寸变化不大, 这是因为此时反应已经进行得比较完全, 颗粒的生长驱动力已经变得很小. 在不同反应时间下,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的生长受体系的动力学控制. 根据晶体生长动力学理论,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  球形颗粒的不断长大是因为体系生成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶生长基元在晶体的活性位点(表面、界面等)吸附、晶化导致的. 另一方面, 新生的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体表面凹凸不平, 质点间存在着势能差, 生长基元会在生长界面上作迁移运动, 趋向于由高位点向低位点扩散, 使颗粒表面趋于光滑<sup>[13]</sup>.

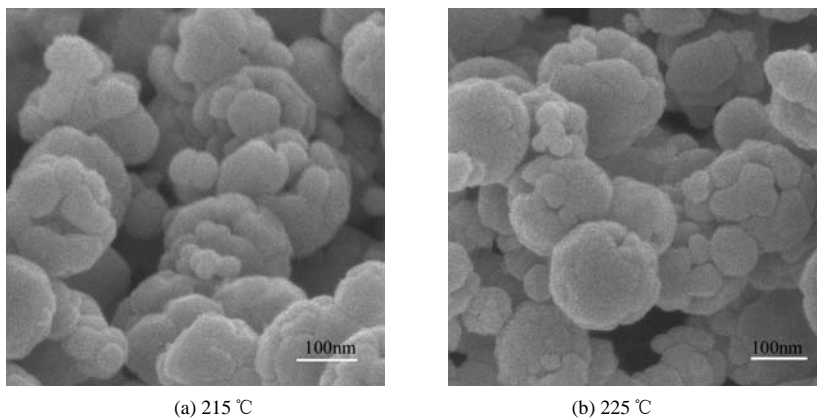


图 4 反应时间为 8 h 不同反应温度下所得产物的 SEM 图

Fig.4 SEM images of the product obtained after 8 h at different reaction temperatures

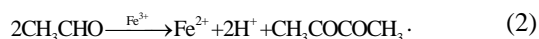
### 3.4 反应物对产物形貌和大小的影响

选择相同物质量的 NaAc 和 NaOH 分别取代  $\text{NH}_4\text{Ac}$  参与反应. XRD 结果表明, 两种情况下所得的产物均是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . 图 5(a)和 5(d)是以 NaAc 作为反应物时得到的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  产物的 TEM 和 SEM 图. 从图 5(d)可以看出,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒呈规则的球形, 尺寸在 300 nm 左右, 图 5(a)进一步表明, 所得  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球是实心结构. 图 5(b)和 5(e)是以 NaOH 作为反应物时得到的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  产物的 TEM 和 SEM 图. 从图可以看出, 所得的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  都是不规则的小颗粒, 大约为 40 nm. 另外, 当选择乙醇作为溶剂热的介质时, 反应得到的是红色的氧化铁, 并且颗粒也很不均匀, 如图 5(c)和 5(f)所示. 可见在相同条件下, 乙醇溶剂的还原性比乙二醇弱, 这是因为乙二醇可以通过分子内的脱水生成具有还原性的乙醛, 能够将部分  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ <sup>[14]</sup>. 反应式如下:

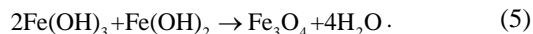
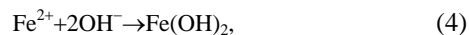
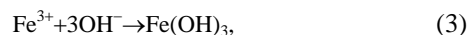


### 3.3 反应温度对产物形貌和大小的影响

图 4 是反应时间为 8 h、不同反应温度条件下所得产物的 SEM 图. 与图[3(a)]比较可以看出, 提高反应温度分别至 215 和 225 °C 对产物尺寸并没有显著影响. 但当反应温度较高时, 所得产物球形度不好, 并且颗粒大小不一, 均匀性相对较差. 同时还可以观察到, 组成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  空心结构微球的团聚小颗粒的尺寸比图[3(a)]中大很多. 这是因为当反应温度较高时, 体系中成核和生长速率较难控制, 容易造成晶体不均匀长大. 但当反应温度为 190 °C 时, 产物为黄红色的胶状物, 没有得到纯的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 这可能是因为温度降低导致乙二醇溶剂的还原性降低. 因此, 选择在 200 °C 下进行反应, 可以保证得到纯的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 同时晶体具有相对适宜的成核和生长速率, 有利于制备形貌均匀的空心结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球.



但当体系中只有  $\text{FeCl}_3$  和乙二醇作为反应物时, 产物中得不到黑色沉淀. 因此,  $\text{NH}_4\text{Ac}$ , NaAc 和 NaOH 的加入在一定程度上有利于  $\text{FeCl}_3$  还原为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . 这可能是因为体系中引入了沉淀离子( $\text{OH}^-$ ), 发生了如下反应<sup>[15]</sup>:

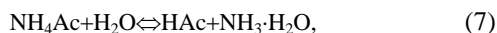


对于含 NaAc 的体系,  $\text{OH}^-$  可以由酯化反应引入, 这在乙醇与金属醋酸盐的溶剂热反应体系中已经得到证实<sup>[16,17]</sup>, 反应如下:



因此在乙二醇作为溶剂热的反应体系中, 也很可能存在类似于式(6)的酯化反应. 含  $\text{NH}_4\text{Ac}$  的体系中,

$\text{OH}^-$  除主要由酯化反应引入外, 还可以来自于  $\text{NH}_4\text{Ac}$  的水解, 如式(7)和(8)(水主要是结晶水和乙二醇脱水):



研究表明, 不论是酯化反应还是水解反应引入  $\text{OH}^-$  都是相对温和的过程, 能够为反应提供均匀的沉淀离子. 因此, 晶体具有相对均匀的成核和生长速率, 利于制备出均匀的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球. 而  $\text{NaOH}$  作为直接沉淀剂容易引起体系局部浓度过高, 使产物趋向于生成不规则的颗粒.

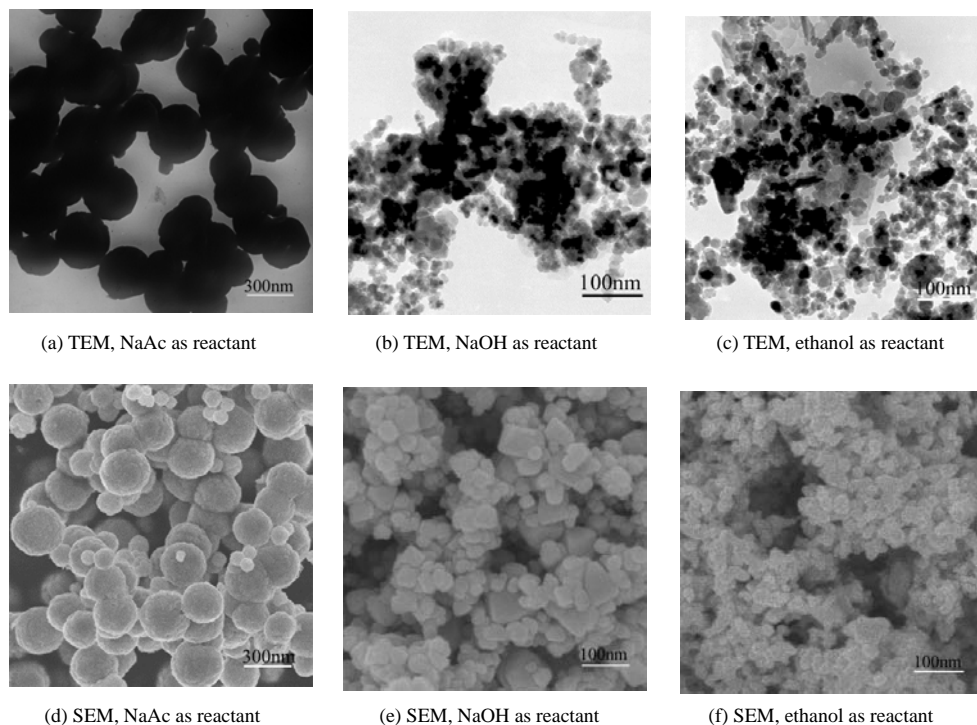


图 5 不同反应物所得产物的 TEM 和 SEM 图  
Fig.5 TEM and SEM images of the product obtained using different reactants

### 3.5 空心结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的形成机理

在实验采用的反应体系中,  $\text{NH}_4\text{Ac}$  对空心结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球的形成起着重要的作用. 比较  $\text{NaAc}$  的实验结果可知, 当采用  $\text{NaAc}$  时, 得到的产物为实心  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球, 这与文献<sup>[12]</sup>报道的一致. 而采用  $\text{NH}_4\text{Ac}$  时, 得到的产物为空心结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球, 因此可以推断,  $\text{NH}_4^+$  对空心结构的形成起到了关键的作用. 此外, 从反应收集的尾液中发现, 当采用  $\text{NH}_4\text{Ac}$  时, 尾液有浓烈的刺激性胺味, 可以推断有氨气产生. 体系中生成的氨气不仅可以在一定程度上抑制颗粒的团聚, 更重要的是能为空心结构的形成提供气泡软模板<sup>[11]</sup>.

有关气泡作为团聚软模板的机理 Deng 等<sup>[10]</sup>已有报道. 本研究以原位产生的氨气气泡作为软模板形成空心结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球过程如图 6 所示. 反应过程中首先生成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶和氨气(Step a). 氨气气泡的存在使体系中存在气液两相界面, 这有别于 Yu 等<sup>[7]</sup>利用十二烷胺作为表面活性剂, 在液液两相界面上的自组装机理. 而由于受到两相最低界面能的驱动, 生成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶倾向于吸附在气泡表面生长(Step b). 随着反应进行, 粒子

不断进行吸附团聚和生长, 同时粒子间通过质点迁移使颗粒表面趋于光滑致密, 并最终形成中空微球(Step c).

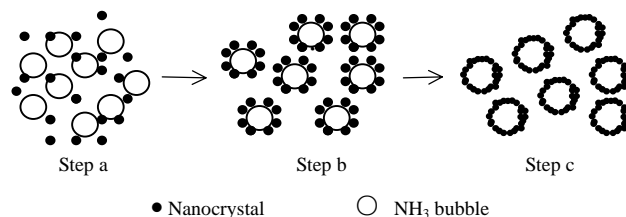


图 6  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中空微球的形成过程  
Fig.6 Schematic representation of the formation mechanism of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  microspheres with hollow structure

### 3.6 产物的磁性

图 7 是室温条件下测得的空心结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球的磁滞回线, 可以看出, 制备的空心结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球具有铁磁性, 其饱和磁化强度、剩余磁化强度和矫顽力分别为  $73.51 \text{ emu/g}$ ,  $12.37 \text{ emu/g}$  和  $68 \text{ Oe}$ , 饱和磁化强度比  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  块体( $90 \text{ emu/g}$ )降低了 18% 左右, 而比实心  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球( $81.9 \text{ emu/g}$ )降低了 10% 左右<sup>[12]</sup>. 这可能是由于尺寸效应和空心结构引起的<sup>[17]</sup>.

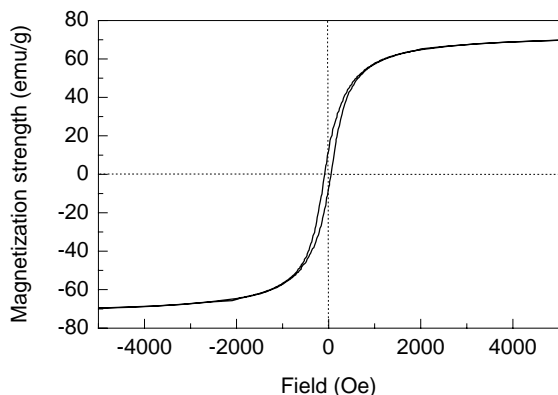


图7 室温下产物的磁滞回线

Fig.7 Room temperature magnetization loop of the powder product

## 4 结论

采用乙二醇溶剂热法,以  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{Ac}$  为反应物,制备出了空心结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球.产物形貌均匀且具有良好的分散性.相对适宜的反应温度为  $200^\circ\text{C}$ ,反应时间为 12 h.此时得到的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球尺寸较小且表面光滑,平均粒径约为 400 nm.反应过程中原位产生的氨气气泡作为软模板形成了空心结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球,该方法是合成空心结构微球的一种简单有效的途径,可以推广到制备其他空心结构的无机微球,如尖晶石型  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ .

### 参考文献:

- [1] Gu H, Ho P L, Tsang K W T, et al. Using Biofunctional Magnetic Nanoparticles to Capture Vancomycin-resistant Enterococci and Other Gram-positive Bacteria at Ultralow Concentration [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(51): 15702–15703.
- [2] Fernando P, Yossi W, Eugenio K. Magnetically Amplified DNA Assays (MADA): Sensing of Viral DNA and Single-base Mismatches by Using Nucleic Acid Modified Magnetic Particles [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42(21): 2372–2376.
- [3] Jiang W Q, Yang H C, Yang S Y, et al. Preparation and Properties of

- Superparamagnetic Nanoparticles with Narrow Size Distribution and Biocompatible [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004, 283(2): 210–214.
- [4] Sun S H, Zeng H. Size-controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124(28): 8204–8205.
- [5] Xuan S H, Hao L Y, Jiang W Q, et al. Preparation of Water-soluble Magnetite Nanocrystals through Hydrothermal Approach [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2007, 308(2): 210–213.
- [6] Ang B C, Iskandar I Y. Synthesis and Characterization of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles via W/O Microemulsion and Massart's Procedure [J]. *J. Mater. Process. Technol.*, 2007, 191(1): 235–237.
- [7] Yu D B, Sun X Q, Zou J W, et al. Oriented Assembly of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles into Monodisperse Hollow Single-crystal Microspheres [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(43): 21667–21671.
- [8] Wang L Y, Bao J, Wang L, et al. One-pot Synthesis and Bioapplication of Amine-functionalized Magnetite Nanoparticles and Hollow Nanospheres [J]. *Chem. Eur. J.*, 2006, 12(24): 6341–6347.
- [9] Huang Z B, Tang F Q. Preparation, Structure, and Magnetic Properties of Mesoporous Magnetite Hollow Spheres [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, 281(2): 432–436.
- [10] Peng Q, Dong Y J, Li Y D. ZnSe Semiconductor Hollow Microspheres [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42(26): 3027–3030.
- [11] Chen X Y, Wang Z H, Wang X, et al. Synthesis of Novel Copper Sulfide Hollow Spheres Generated from Copper(II)-Thiourea Complex [J]. *J. Cryst. Growth*, 2004, 263(1): 570–574.
- [12] Deng H, Li X L, Peng Q, et al. Monodisperse Magnetic Single-crystal Ferrite Microspheres [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44(18): 2782–2785.
- [13] 施尔畏, 陈之战, 元如林, 等. 水热结晶学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004. 86–108.
- [14] Masaharu T, Masayuki H, Takeshi T. Fast Preparation of Nano-sized Nickel Particles under Microwave Irradiation without Using Catalyst Nucleation [J]. *Chem. Lett.*, 2002, 12(31): 1232–1233.
- [15] Masanobu I, Osamu S. Room-temperature Deposition of Defect-free Magnetite Film by Chemical Reaction from an Aqueous Solution [J]. *Adv. Mater.*, 2001, 13(2): 142–145.
- [16] Du H C, Yuan F L, Huang S L. A New Reaction to ZnO Nanoparticles [J]. *Chem. Lett.*, 2004, 33(6): 770–771.
- [17] Ye Y, Yuan F L, Li S H. Synthesis of CoO Nanoparticles by Esterification Reaction under Solvothermal Conditions [J]. *Mater. Lett.*, 2006, 60(25): 3175–3178.

## Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4$ Microspheres with Hollow Structure by Soft Template Method

YU Ling-jie<sup>1,2</sup>, YUAN Fang-li<sup>1</sup>, WANG Xi<sup>1,2</sup>

(1. State Key Lab. Multi-phase Complex System, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;  
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  microspheres with hollow structure were prepared by the glycol solvothermal method using  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_4\text{Ac}$  as reactants. The structure, morphology and magnetism property of synthesized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  were characterized using XRD, SEM, TEM and VSM. The effects of reaction time and temperature on the morphology of product were also studied. It is revealed that  $200^\circ\text{C}$  and 12 h were suitable synthetic parameters for the particles with morphology being uniform and high dispersion at an average size about 400 nm. The product obtained exhibits a ferromagnetic behavior with saturation magnetization value of 73.51 emu/g. It is not only a simple but also effective approach to synthesize  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  microspheres with hollow structures in one step using ammonia bubbles generated *in situ* as soft template.

**Key words:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  microspheres; hollow structure; soft template; preparation