

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

热解-还原法制备单分散 Fe_3O_4 亚微空心球

闫共芹 官建国* 王维

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 在用模板法水解 FeCl_3 制备单分散聚(苯乙烯-共-丙烯酸)/ Fe_2O_3 [P(St-co-AA)/ Fe_2O_3]核壳粒子的基础上, 于 N_2 环境下热解内核直接得到了单分散的磁性 Fe_3O_4 亚微空心球. 用透射电镜(TEM)、场发射扫描电镜(FESEM)、X 射线衍射(XRD)、振动样品磁强计(VSM)表征并测试了空心微球的结构形貌、成分以及静磁性能. 结果表明, P(St-co-AA)/ Fe_2O_3 核壳粒子在热处理过程中, 由于内核热解生成的有机小分子将 Fe_2O_3 壳层同时还原为 Fe_3O_4 , 从而生成了粒径和壁厚均匀的单分散 Fe_3O_4 亚微空心球. 该空心微球在室温下的饱和磁化强度、剩余磁化强度和矫顽力分别为 $50.91 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $3.97 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $2.33 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$.

关键词: Fe_3O_4 ; 亚微空心球; 热解-还原; 磁性

中图分类号: O648

Monodispersed Fe_3O_4 Hollow Submicro-spheres Prepared by Pyrolysis-Deoxidization

YAN Gong-Qin GUAN Jian-Guo* WANG Wei

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China)

Abstract: The monodispersed magnetic Fe_3O_4 hollow submicro-spheres were prepared by directly pyrolyzing the P(St-co-AA)/ Fe_2O_3 core-shell particles in nitrogen, which were obtained by controlled hydrolysis of FeCl_3 on the surface of template particles. The structure, composition and magnetic properties of those hollow spheres were examined by transmission electron microscopy(TEM), field emission scanning electron microscopy(FESEM), X-ray diffraction(XRD) and vibrating sample magnetometer(VSM) etc. The results showed that the monodispersed Fe_3O_4 hollow submicro-spheres with even and compact shells were produced since the Fe_2O_3 shells were deoxidized into Fe_3O_4 by the pyrolysates decomposed from the polymer cores during heat-treatment in nitrogen gas. The Fe_3O_4 hollow particles showed saturated magnetization of $50.91 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, remaining magnetization of $3.97 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ and coercivity of $2.33 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ at room temperature.

Key Words: Fe_3O_4 ; Hollow sub-microspheres; Pyrolysis-deoxidization; Magnetism

近年来, 设计制备单分散的空心微球引起了人们的极大兴趣, 由于其密度低, 比表面积大, 以及独特的光、电、磁、催化等性质, 在材料学、医学、生物学等诸多领域有巨大的研究价值和发展前景^[1-3]. 目前制备空心微球的方法主要有模板法和非模板法, 其中模板法由于方法简单、制备的空心粒子粒径均匀、

壁厚可控等优点而得到了广泛的应用. 人们利用模板法已经成功地制备了多种金属氧化物、硫化物或铁氧体空心微球^[1,4-13].

Fe_3O_4 纳米粒子是一种常用的磁性材料, 由于具有不同于块体材料的特性, 其在催化、基因分离、药物定向传输等方面具有广泛的应用. 然而, 由于实心

Received: July 18, 2007; Revised: August 28, 2007; Published on Web: October 11, 2007.

*Corresponding author. Email: guanjq@whut.edu.cn; Tel: +8627-87218832.

霍英东青年教师基金(101049)、教育部新世纪优秀人才(NCET-05-0660)、863 计划项目(2006AA032461)和国防基础科研项目(D1420061057)资助

结构的 Fe₃O₄ 粒子密度大, 比表面积小等局限性, 限制了其进一步的应用, 因而人们将其制备成 Fe₃O₄ 包覆高分子微球的核壳粒子或者 Fe₃O₄ 空心微球^[14-18]. 目前, 高分子微球/Fe₃O₄ 核壳粒子都是通过静电自组装^[14,15]或水解 Fe²⁺和 Fe³⁺混合溶液^[16-18]制备, 然后通过热处理或溶解内核的方式形成空心微球. 传统的静电自组装是一个繁琐费时的过程, 制备中需要复杂的包覆-离心-分散过程, 而水解法中容易产生不同价态铁离子的水解偏析, 方法复杂, 制备过程影响因素众多, 并且在去核过程中容易产生进一步的氧化或还原, 使得壳层物质成为不同价态铁的混合物.

本文以单一的 FeCl₃ 为铁源, 利用 Fe³⁺在单分散聚(苯乙烯-共-丙烯酸)[P(St-co-AA)]模板粒子表面的水解沉积, 形成 P(St-co-AA)/Fe₂O₃ 核壳粒子, 然后将其在 N₂ 环境下进行热处理, 利用其内核热解产生的有机小分子的有限还原能力将壳层 Fe₂O₃ 还原为 Fe₃O₄, 得到单分散 Fe₃O₄ 亚微空心球. 由于其前驱物核壳粒子的壳层为单一的 Fe₂O₃, 因而避免了壳层中不同价态铁的偏析或比例不均形成不同铁化合物的混合物. 本方法原料廉价, 方法简单, 控制方便.

1 实验部分

1.1 试剂

单分散 P(St-co-AA)微粒乳液, 自制^[9], 固含量为 0.5%, 粒径为 300 nm, 表面羧基含量为 3.47 mmol·g⁻¹, 乳液 pH 值为 4.6; 三氯化铁(FeCl₃·6H₂O), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 实验室自制去离子水(三级水); 氮气, 纯度 99.99%, 武汉明辉气体科技有限责任公司.

1.2 实验过程

1.2.1 P(St-co-AA)/Fe₂O₃ 核壳粒子的制备

将 200 mL 单分散 P(St-co-AA)乳液加入 500 mL 的三口烧瓶中, 在机械搅拌下加热至 80 °C, 然后逐滴加入浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 的 FeCl₃ 溶液, 滴加完毕后继续加热 1 h, 然后冷却到室温, 在 4000 r·min⁻¹ 的速率下离心 10 min, 弃去上层清液, 将分离出来的固体物质在 60 °C 下干燥 24 h, 研磨至粉末状, 得到 P(St-co-AA)/Fe₂O₃ 核壳粒子.

1.2.2 单分散 Fe₃O₄ 亚微空心球的制备

将上述制备的 P(St-co-AA)/Fe₂O₃ 核壳粒子放入热处理炉中, 在 N₂ 气氛下, 以 4 °C·min⁻¹ 的升温速率升到 450 °C, 保温 3 h, 然后随炉冷却至室温(25

°C), 得到空心结构的 Fe₃O₄ 亚微空心球. 在热处理过程中始终以 1 L·min⁻¹ 的速率向炉体通 N₂, 直至热处理完成后降至室温(25 °C).

1.3 测试方法

通过 S-4800 型场发射扫描电镜(FESEM, 日本日立公司, 扫描电压 5 kV)和 H-7000FA 型透射电镜(TEM, 日本日立公司, 加速电压 75 kV)观察单分散的 P(St-co-AA)乳胶粒子、P(St-co-AA)/Fe₂O₃ 核壳粒子以及 Fe₃O₄ 空心微球的表面形貌、结构、粒径和壁厚; 通过 STA449C/G 型综合热分析仪(德国 NETZSCH 公司, N₂ 气氛, 升温速率 10 °C·min⁻¹)分析核壳粒子的热性能; 采用 D/MAX-III A 型 X 射线衍射仪(日本理学公司, 测试条件: 20 °C, 电压为 35 kV, 电流为 30 mA, 采用 Cu 靶 K_α 射线, 步长 0.02°, 扫描速率为 10 (°)·min⁻¹)分析核壳粒子和空心微球的成分; 通过 Model 4HF VSM 振动样品磁强计(美国 ADE 公司, 测试温度为 20 °C, 测试角度 0.00°)测试 Fe₃O₄ 空心微球的静磁性能.

2 结果与讨论

图 1 为 P(St-co-AA)模板粒子、P(St-co-AA)/Fe₂O₃ 核壳粒子以及 Fe₃O₄ 空心微球的透射电镜和场发射扫描电镜图片. 由图 1(a)和图 1(b)可以看出, P(St-co-AA)模板粒子粒径均匀, 表面光滑, 球形度良好, 直径约为 300 nm, 具有良好的单分散性. 而当其表面包覆一层 Fe₂O₃ 形成核壳粒子后(图 1(c)、(d)), 其单分散性仍保持不变, 但表面变粗糙, 由透射电镜可以看出其核壳结构, 粒径在 340 nm 左右, 与模板粒子的粒径相比可知, 其壳层厚度在 20 nm 左右. 通过场发射扫描电镜图片可知, 壳层是由一些 10-20 nm 的纳米粒子致密地包覆在模板粒子表面形成的, 如图 1(d)右上角单个粒子放大图所示.

在核壳粒子的制备过程中, 当 Fe³⁺滴加到温度为 80 °C、pH 值为 4.6 的模板粒子乳液中时, 会迅速发生水解生成 Fe(OH)₃ 溶胶. 实验表明, P(St-co-AA)模板粒子在该条件下的表面电位为 -66.57 mV, 表面带负电; 而 Fe(OH)₃ 溶胶的等电点为 7.1, 其 zeta 电位在 pH=4.6 时为 38.31 mV, 表面带正电. 由于模板粒子与 Fe(OH)₃ 溶胶间的静电相互作用, 因此新生成的 Fe(OH)₃ 溶胶迅速向模板粒子周围发生迁移, 并且在其表面脱水形成致密的 Fe₂O₃ 形核, 随着水解和迁移的不断进行, 后迁移过来的 Fe(OH)₃ 溶胶在模板粒子周围脱水后便在前面形成的 Fe₂O₃ 晶核上

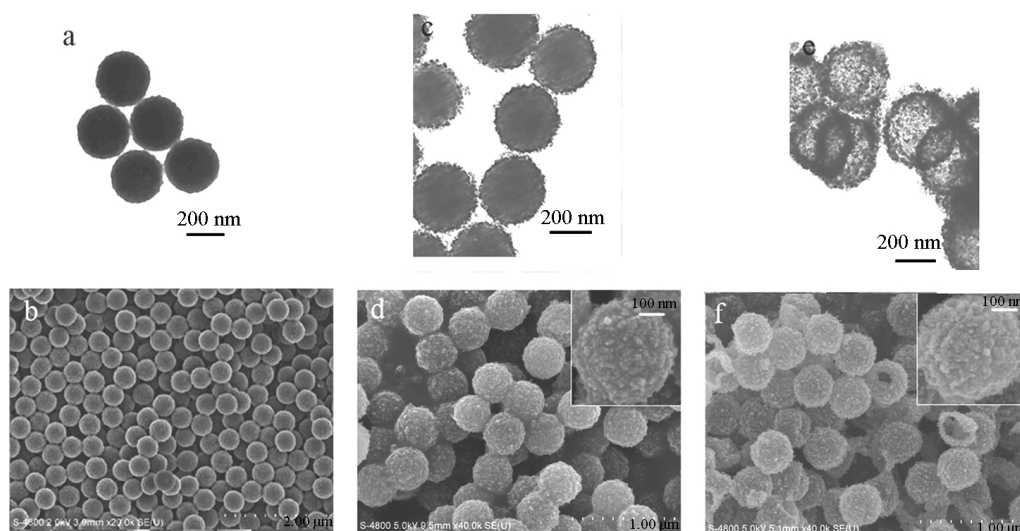


图1 P(St-co-AA)模板粒子(a、b)、P(St-co-AA)/Fe₂O₃核壳粒子(c、d)、Fe₃O₄空心粒子(e、f)的透射电镜和场发射扫描电镜图片

Fig.1 The TEM and FESEM images of P(St-co-AA) particles (a, b), P(St-co-AA)/Fe₂O₃ core-shell particles (c, d) and Fe₃O₄ hollow particles (e, f)

The insets in figures d and f are the magnified images of a single particle.

长大,形成包覆在模板粒子表面的壳层。

图1(e、f)分别为以图1(c、d)所示的核壳粒子为原料,450℃下进行热处理得到的空心微球的透射电镜和场发射扫描电镜图片。从图1(e)可以看出,经过热处理后,核壳粒子的内核已经完全去除,形成粒径和壁厚分别为340 nm和20 nm左右的空心结构微球。从图1(f)可以看出,核壳粒子在经过热处理后,大部分粒子仍保持了原来的结构完整、壳层致密的球形,通过少量破损的球可以验证其空心结构;右上角插图为对场发射扫描电镜中的单个粒子进行放大的扫描图片,可以看出,空心微球的壳层是由一些粒径为10–20 nm的纳米粒子相互连接在一起形成的粗糙多孔结构。

图2为P(St-co-AA)/Fe₂O₃核壳粒子(a)与Fe₃O₄空心微球(b)的XRD图谱。可以看出,热处理前谱线(a)中有一些弱的衍射峰,对照标准图谱(JCPDS 33-0664)发现其为 α -Fe₂O₃,表明在热处理前,包覆在模板粒子表面的壳层物质为结晶性较差的 α -Fe₂O₃,没有Fe₃O₄成分;而热处理后谱线(b)在 2θ 为18.3°、30.3°、35.5°、37.2°、43.2°、53.3°、57.0°、62.6°、74.0°等处出现明显的特征衍射峰,对照标准图谱(JCPDF 19-0629)可知,这些峰刚好对应立方尖晶石型Fe₃O₄晶体特征衍射峰。说明在N₂气氛下热处理P(St-co-AA)/Fe₂O₃核壳粒子得到的是Fe₃O₄空心微球。由Scherrer公式 $\beta = k\lambda/D\cos\theta$ (式中 λ 为X射线波长, k

为峰形因子, D 为晶体的平均粒径, θ 为Bragg衍射角, β 为半峰宽)可以计算出粒子的平均粒径。取衍射峰 $2\theta=35.5^\circ$, $k=0.89$ 来计算,组成壳层的粒子的平均粒径在17 nm左右,这与电镜所观察到的结果基本一致。

图3为P(St-co-AA)/Fe₂O₃核壳粒子在N₂环境下的TG-DSC曲线。由TG曲线可以看出,当温度在300℃以下时,试样有大约8%的失重,可以看作试样脱吸附的水分蒸发造成的。而从300℃开始直至420℃,试样出现了40%的失重,可以看作是核壳粒子的有机内核分解以及壳层被还原失去部分氧所

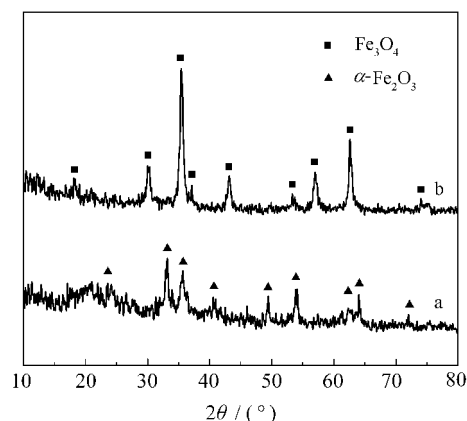


图2 P(St-co-AA)/Fe₂O₃核壳粒子(a)与Fe₃O₄空心粒子(b)的XRD图谱

Fig.2 The XRD patterns of P(St-co-AA)/Fe₂O₃ core-shell particles (a) and Fe₃O₄ hollow particles (b)

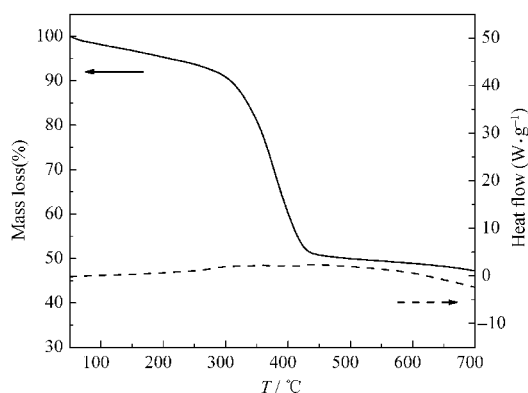


图3 P(St-co-AA)/Fe₂O₃核壳粒子在N₂环境下的TG-DSC曲线

Fig.3 The TG-DSC curve of P(St-co-AA)/Fe₂O₃ core-shell particles tested in N₂

致。在420℃以后, TG曲线变得平坦, 仅有极小部分的失重。由DSC曲线可知, 在整个热处理过程中, 热变动曲线一直在0 W·g⁻¹附近且没有大的起伏, 没有大的吸热或放热峰, 说明核壳粒子的热处理脱核以及壳层还原是一个热稳定的过程, 有利于形成空心结构的微球而不至于使其坍塌破损。由此可以认为, 在热处理过程中, 当加热到450℃并保温时, P(St-co-AA)/Fe₂O₃核壳粒子的内核首先发生分解, 共聚物P(St-co-AA)热解产生以苯乙烯为主要产物的不饱和芳香烃和烷烃的单体小分子及其二聚体、三聚体等低聚体以及部分CO₂等无机小分子^[20], 有机单体小分子在穿过壳层逸出时, 在高温作用下将壳层部分三价铁还原为二价铁, 即将Fe₂O₃还原为Fe₃O₄, 最终内核完全分解, 并且Fe₂O₃壳层完全转变为Fe₃O₄, 形成空心结构的Fe₃O₄微球。

图4为Fe₃O₄空心粒子在室温下的磁滞回线,

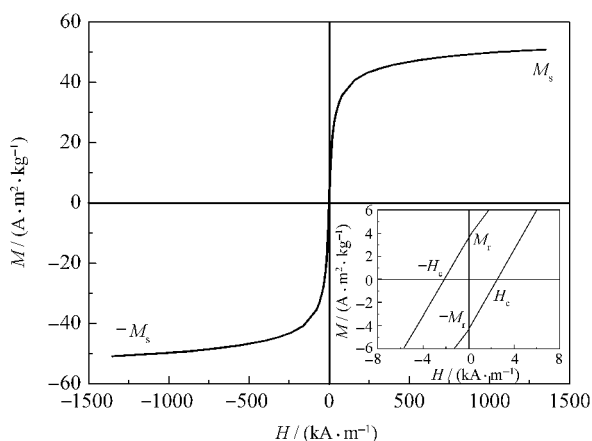


图4 室温下空心Fe₃O₄粒子的磁滞回线

Fig.4 The magnetization curve of Fe₃O₄ hollow particles at room temperature

右下角为原点附近的局部放大图。可以看出, 在交变的磁场下, Fe₃O₄空心粒子有微弱的磁滞现象, 在室温下, 表现为弱铁磁性, 其饱和磁化强度、剩余磁化强度和矫顽力分别为50.91 A·m²·kg⁻¹、3.97 A·m²·kg⁻¹和2.33 kA·m⁻¹, 与通过水解Fe²⁺和Fe³⁺混合溶液制备核壳粒子然后热处理去核得到的外径为220 nm、壁厚为40 nm的Fe₃O₄空心微球(M_s: 40 A·m²·kg⁻¹)相比^[16], 由于壳层产物更纯净, 故其饱和磁化强度较大。与在较低温度下溶液中通过水热法合成的粒径在10–20 nm的实心Fe₃O₄粒子(M_s: 42 A·m²·kg⁻¹)相比^[21], 由于其在制备过程中经历的热处理过程使其晶化程度更好, 使得其饱和磁化强度较高。然而由于组成空心微球的Fe₃O₄纳米粒子粒径很小, 部分粒子的尺寸小于超顺磁临界尺寸(15 nm), 导致其各向异性性能减小到与热动能相当, 磁化方向不再固定在一个易磁化方向, 而是作无规律的变化, 出现了超顺磁现象, 从而使其饱和磁化强度低于Fe₃O₄块体材料(M_s=90 A·m²·kg⁻¹)^[21]。

3 结论

1) 以单分散聚(苯乙烯-共-丙烯酸)[P(St-co-AA)]为模板, 利用水解沉积的方法在其表面包覆一层Fe₂O₃形成核壳结构粒子, 然后在N₂气氛下进行热处理, 在不需要外加还原剂的情况下, 利用热处理过程中内核分解产生的有机小分子的还原能力, 在逸出的同时使壳层Fe₂O₃还原为磁性的Fe₃O₄, 形成结构完整的单分散Fe₃O₄亚微空心球。TG-DSC曲线表明, 在热处理过程没有大的热波动, 有利于空心结构的形成。

2) 通过TEM和FESEM观察了空心微球的结构和形貌, 发现得到的空心微球结构完整, 粒径和壁厚均匀, 分别为340 nm和20 nm, 呈现良好的单分散性。

3) XRD验证了组成空心微球壳层的成分为Fe₃O₄, 用VSM测试了空心微球的静磁性能, 发现其在室温下表现为铁磁性, 其饱和磁化强度高于较小粒径的空心微球以及粒径为10–20 nm的实心Fe₃O₄纳米粒子, 而低于相应的Fe₃O₄块体材料。

References

- Caruso, F.; Caruso, R. A.; Möhwald, H. *Science*, 1998, 282: 1111
- Ren, P.; Guan, J. G.; Gan, Z. P.; Tao, J. Q. *Mater. Rev.*, 2004, 4(18): 200 [任平, 官建国, 甘治平, 陶剑青. 材料导报, 2004, 4(18):

- 200]
- 3 Caruso, F. *Top. Curr. Chem.*, **2003**, **227**: 145
- 4 Shiho, H.; Kawahshi, N. *J. Colloid Interface Sci.*, **2000**, **226**: 91
- 5 Huang, Z. B.; Tang, F. Q. *Colloid. Polym. Sci.*, **2004**, **282**: 1198
- 6 Gan, Z. P.; Guan, J. G. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2005**, **26**(11): 1986
[甘治平, 官建国. 高等学校化学学报, **2005**, **26**(11): 1986]
- 7 Gan, Z. P.; Guan, J. G. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**(2): 189
[甘治平, 官建国. 物理化学学报, **2006**, **22**(2): 189]
- 8 Deng, Z. W.; Chen, M.; Zhou, S. X.; You, B.; Wu, L. M. *Langmuir*, **2006**, **22**: 6403
- 9 Jiang, I. B.; Sung, J. H.; Choi, H. J. *Synthetic Met.*, **2005**, **152**: 9
- 10 Fu, X.; Lin, L.; Wang, D. B.; Hu, Z. S.; Song, C. X. *Colloids Surf. A*, **2005**, **262**: 216
- 11 Yang, Z. Z.; Niu, Z. W.; Lu, Y. F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, **42**: 1943
- 12 Yin, J. L.; Qian, X. F.; Yin, J. *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, **6**: 942
- 13 Imhof, A. *Langmuir*, **2001**, **17**: 3579
- 14 Caruso, F.; Spasova, M.; Susha, A.; Giersig, M.; Caruso, R. A. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**: 109
- 15 Caruso, F.; Spasova, M.; Susha, A.; Giersig, M.; Möhwald, H. *Adv. Mater.*, **1999**, **11**: 950
- 16 Huang, Z. B.; Tang, F. Q. *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, **281**: 432
- 17 Huang, Z. B.; Tang, F. Q.; Zhang, L. *Thin Solid Films*, **2005**, **471**: 105
- 18 Ma, W. Z.; Qian, X. F.; Yin, J.; Zhu, Z. K. *J. Inorg. Mater.*, **2004**, **19**(6): 1407 [马文哲, 钱雪峰, 印杰, 朱子康. 无机材料学报, **2004**, **19**(6): 1407]
- 19 Yan, G. Q.; Guan, J. G.; Gan, Z. P. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **2007**, **23**(1): 222 [闫共芹, 官建国, 甘治平. 高分子材料科学与工程, **2007**, **23**(1): 222]
- 20 Fan, L. H.; Ma, P. S.; Liang, Y. H. *Petrochemical Technol.*, **2004**, **33**(12): 1198 [樊丽华, 马沛生, 梁英华. 石油化工, **2004**, **33**(12): 1198]
- 21 Zhou, X. L.; Bi, H. J. *Anhui Univ. Nat. Sci. Ed.*, **2006**, **30**(2): 75 [周小丽, 毕红. 安徽大学学报自然科学版, **2006**, **30**(2): 75]

撤 稿 通 知

《物理化学学报》编辑部决定对刊登在[物理化学学报, **2007**, **23**(10): 1487–1492]一文做撤稿处理。

题目: 水溶液中 P123 对 CaCO_3 微粒形貌的调控

作者: 蒋锡华, 曹洁明, 郑明波, 郭静, 邓少高, 陶杰

单位: 南京航空航天大学材料科学与技术学院纳米材料研究所, 南京 210016

原因: 此文与作者发表在[无机化学学报, **2007**, **23**(4): 725–728]一文中有两幅图重复, 这两幅图分别是[物理化学学报, **2007**, **23**(10): 1487–1492]的图 1(A)和图 1(D), [无机化学学报, **2007**, **23**(4): 725–728]的图 1(a)和图 1(b)。更为严重的是两图的实验条件不同, 但图片却是一样的。

Retraction Notice

This article [*Acta Physico-Chimica Sinica*, **2007**, **23**(10): 1487–1492] has been retracted at the request of the Editor-in-Chief.

Title: Morphological Control of CaCO_3 Particles by Pluronic P123 Triblock Copolymer in Aqueous Solution

Authors: JIANG Xi-Hua, CAO Jie-Ming, ZHENG Ming-Bo, GUO Jing, DENG Shao-Gao, TAO Jie

Address: Nanomaterials Research Institute, College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, P. R. China

Reason: The Editors have been advised that Fig.1(A) and Fig.1(D) in *Acta Physico-Chimica Sinica*, **2007**, **23**(10): 1487–1492 and Fig.1(a) and Fig.1(b) in *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **2007**, **23**(4): 725–728 were published repeatedly. The more serious matter is that the experimental conditions were different, but the images were the same.

《物理化学学报》编辑部

2007 年 12 月