

# 雾化热分解-氧化五羰基铁制备 磁性氧化铁纳米粒子

Magnetic Iron Oxide Nanoparticles Prepared by  
Spray Pyrolysis-oxidation of Iron Pentacarbonyl

王新星<sup>1,2</sup>, 张宝林<sup>1,2</sup>, 王行展<sup>1,2</sup>, 冯凌云<sup>1,2</sup>

(1 桂林理工大学 广西有色金属及特色材料加工省部  
共建国家重点实验室培育基地, 广西 桂林 541004;

2 桂林理工大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

WANG Xin-xing<sup>1,2</sup>, ZHANG Bao-lin<sup>1,2</sup>, WANG Xing-zhan<sup>1,2</sup>, FENG Ling-yun<sup>1,2</sup>

(1 State Key Laboratory Breeding Base of Nonferrous Metals and Specific  
Materials Processing, Guilin University of Technology, Guilin 541004,  
Guangxi, China; 2 College of Materials Science and Engineering,  
Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

**摘要:** 通过雾化热分解-氧化五羰基铁( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ), 在雾化液中添加三乙二醇(TREG)和三正辛基氧膦(TOPO), 及在收集液中添加羧基化单甲醚聚乙二醇(MPEG—COOH)等有机修饰剂合成  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子。研究两段加热和单段加热对合成  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子的形貌、粒径、分散性的影响, 同时分析温度对  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子结晶性、形貌及磁性能的影响。结果表明: 合成的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子结晶度随温度的升高而增加; MPEG—COOH 已经修饰在  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子表面; 在单段加热模式下温度为 360, 390, 420℃ 和 450℃ 时合成的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子在 300K 下都具有超顺磁性, 饱和磁化强度分别为 30, 37, 41, 71  $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ; 单段加热模式较两段加热模式合成的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子分散性更好。

**关键词:**  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; 雾化热分解; 两段加热; 单段加热; 磁性能

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2014.08.010

**中图分类号:** TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2014)08-0051-04

**Abstract:**  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles were synthesized *via* spray pyrolysis-oxidation of iron pentacarbonyl ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) containing triethylene glycol (TREG) and trioctylphosphine oxide (TOPO) in atomizing liquid, and containing carboxyl-monomethoxypoly(ethylene glycol) (MPEG—COOH) in collecting liquid. The effects of two-stage heating and single-stage heating on the morphologies, size and dispersing properties of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles were investigated. The effects of temperature on crystallinities, morphologies and magnetic properties of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles were analyzed. The results show that the crystallinities of the synthesized  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles increase with the increasing of temperature. MPEG—COOH is modified on the surface of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles. In single-stage heating the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles synthesizing at 360, 390, 420℃ and 450℃ are superparamagnetic at 300K with saturation magnetization of 30, 37, 41, 71  $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ , respectively. The dispersing properties of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles synthesizing in single-stage heating are better than those of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles synthesizing in two-stage heating.

**Key words:**  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; spray pyrolysis; two-stage heating; single-stage heating; magnetic property

磁性纳米粒子在磁性功能部件、催化剂以及磁记录方面有着广泛的应用, 其中较为典型的磁性纳米粒子包括氮化铁纳米粒子<sup>[1,2]</sup>,  $\alpha\text{-Fe}$  纳米粒子<sup>[3]</sup> 以及氧化铁纳米粒子<sup>[4]</sup> 等。磁性氧化铁纳米粒子由于其磁性、无毒害性以及良好的生物相容性, 在高密度磁性存

储材料、磁共振成像<sup>[5,6]</sup>、肿瘤检测、生物标记、跟踪、探测和分离<sup>[7,8]</sup> 等方面展现出潜在的应用价值, 成为当今国内外研究的热点之一。

目前, 磁性氧化铁纳米粒子制备方法有共沉淀法、微乳液法、高温分解法、水热法、超声化学法、气相分解

法等<sup>[9-11]</sup>。Alivisatos 研究小组<sup>[12]</sup>以高沸点的三辛胺为溶剂,加热至 300℃回流 30min 后冷却至室温,后经沉淀处理得到尺寸为 10nm 左右的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁性纳米粒子;Hyeon 等<sup>[13]</sup>以五羰基铁为原料,以二辛醚为溶剂,油酸或十二烷酸为稳定剂,三甲基胺为氧化剂,用加热分解及氧化方法合成了亲油性的 4~16nm 的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米晶体。这类方法得到的氧化铁纳米粒子很难溶解在极性溶剂中,不利于在生物医学领域中的应用;Grimm 等<sup>[14]</sup>将  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  或乙酰丙酮铁 ( $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ) 溶解于甲苯中,通过氧气压力雾化溶液,并在加压  $\text{O}_2/\text{H}_2$  火焰中燃烧,采用高压静电收集器收集纳米粉末,合成出 6nm 左右的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米晶体。此方法虽然采用对环境危害性小的甲苯做溶剂,但得到的纳米粒子存在分散不均匀的现象。本工作通过雾化热分解-氧化五羰基铁( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ),在雾化液中添加三乙二醇(TREG)和三正辛基氧磷(TOPO),及在收集液中添加羧基化单甲醚聚乙二醇(MPEG—COOH)等有机修饰剂合成了  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子。研究两段加热和单段加热模式对合成  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子的形貌、粒径、分散性的影响,以及温度对  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子结晶性、形貌及磁性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 原材料

五羰基铁( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ )(98%,棕红色液体),成都核八五七新材料有限公司;甲氧基聚乙二醇(MPEG,  $M_n=1200$ ,CR),江苏天音化工有限公司;三乙二醇( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4$ ,化学纯),国药集团化学试剂;三正辛基氧磷(TOPO)( $\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{PO}$ ,98%,),Aladdin 试剂。

### 1.2 氧化铁纳米粒子的合成

将 15mL 乙醇、0.2g  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、1g 三乙二醇以及 1g 三正辛基氧磷(TOPO)组成的混合液搅拌均匀后倒入雾化杯中雾化,由流量为 600mL/min Ar 和 4mL/min  $\text{O}_2$  组成的混合气体载入加热炉中热分解-氧化,并随载气进入收集液(0.3g/mL 羧基化单甲醚聚乙二醇的乙醇溶液)中,搅拌收集 30min。将收集后的溶液加入到容量为 4mL 的离心管中,10000r/min 离心 2min 除大颗粒,取上清液再经 15000r/min 离心 20min,沉淀用丙酮清洗数次后,置于 80℃的真空干燥箱中干燥得到红棕色粉末样品。

本实验中的羧基化单甲醚聚乙二醇(MPEG—COOH)的合成采用摩尔比 1:1 的甲氧基聚乙二醇和顺丁烯二酸酐进行反应,以吡啶为催化剂,2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)为阻聚剂,125℃加热保温

6h,冷却至室温,乙醚清洗三次得到。MPEG—COOH 的加入可提高氧化铁纳米粒子在乙醇中的溶解度,同时通过两者的吸附或化学结合作用赋予氧化铁纳米粒子水分散性和生物相容性<sup>[15]</sup>。

### 1.3 仪器及测试方法

采用 X 射线粉末衍射仪表征样品物相,Cu 靶  $K_\alpha$  辐射, $\lambda=0.154056\text{nm}$ ,测试角度为  $10\sim80^\circ$ ;颗粒形貌、粒度及分散状态通过透射电子显微镜 TEM 进行观察; $M-H$  磁滞回线通过高强度 SQUID 磁学测量系统进行测试;特征官能团通过傅里叶变换红外光谱仪 FT-IR 进行分析。雾化热分解-氧化五羰基铁及氧化铁纳米粒子收集装置如图 1 所示。本研究分别采用单段加热模式(图 1 中长加热炉段,长度 34.5cm)及两段加热模式(图 1 中短加热炉段和长加热炉段构成,长度分别为 14.5,34.5cm)合成氧化铁纳米粒子。

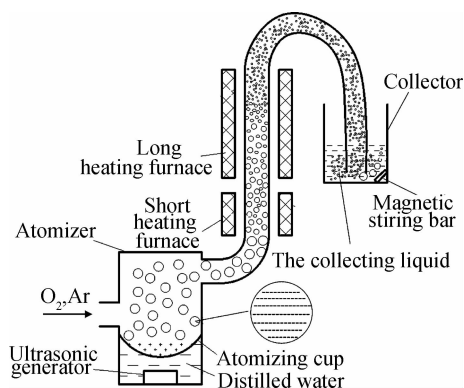


图 1 雾化热分解-氧化五羰基铁及氧化铁纳米粒子收集装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of spray pyrolysis-oxidation of iron pentacarbonyl and the collection devices for iron oxide nanoparticles

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图2为单段加热模式下,温度为 360,390,420℃

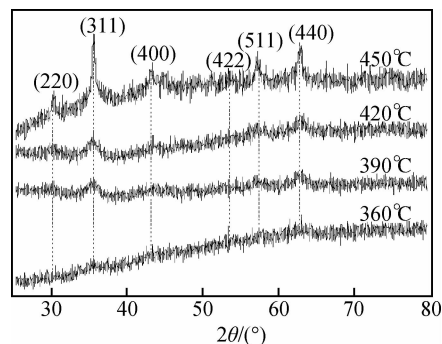


图 2 单段加热模式下不同温度时合成的氧化铁纳米粒子 XRD 图谱

Fig.2 XRD spectra of iron oxide nanoparticles prepared at different temperatures in single-stage heating

和 450℃ 时合成的氧化铁纳米粒子 XRD 谱图。可知, 加热炉温度为 360℃ 时合成的氧化铁纳米粒子衍射峰强度较弱, 随着温度的增加, 衍射峰值明显增强并更加尖锐, 表明产物结晶度增加。360~450℃ 各谱线主要峰值与  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  标准图谱(JCPDS No. 39-1346) 相吻合。在此温度区间内合成的粒子均为  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶体<sup>[16]</sup>。

2.2 TEM 分析

图 3 为两段加热模式下, 预加热(短加热炉段)温度为 230℃, 主加热(长加热炉段)温度分别为 360,

390℃ 和 420℃ 时合成的氧化铁纳米粒子透射电镜照片。图 4 为单段加热模式下加热温度为 360, 390℃ 和 420℃ 时合成的氧化铁纳米粒子透射电镜照片。对比图 3 和图 4 可知, 由单段加热模式得到的纳米氧化铁粒子分散性较两段加热模式的好。测量粒子形貌尺寸(图 4 中 100 个粒子的平均值), 得到 360, 390℃ 和 420℃ 合成氧化铁粒子的粒径依次为  $(58.6 \pm 3.5)$ ,  $(48.5 \pm 1.7)$ ,  $(42.9 \pm 2.3)$  nm。可以看出, 随着温度的升高, 氧化铁纳米粒子的粒径逐渐减小。

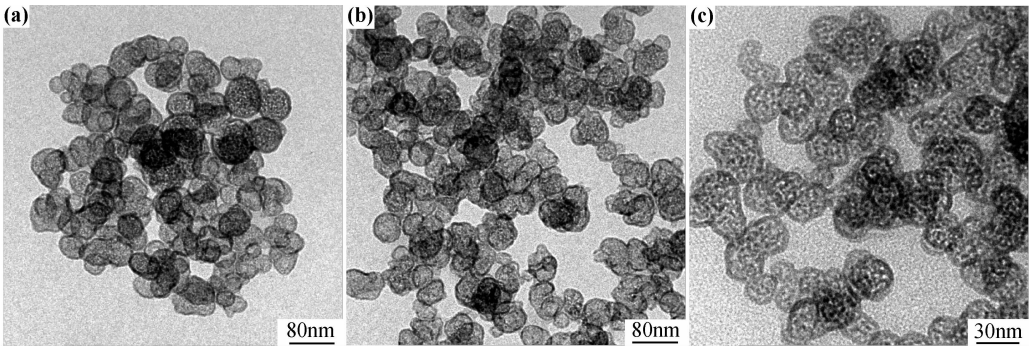


图 3 两段加热模式下不同温度时合成的氧化铁纳米粒子 TEM 照片 (a)360℃;(b)390℃;(c)420℃

Fig. 3 TEM images of iron oxide nanoparticles prepared at different temperatures in two-stage heating (a)360℃;(b)390℃;(c)420℃

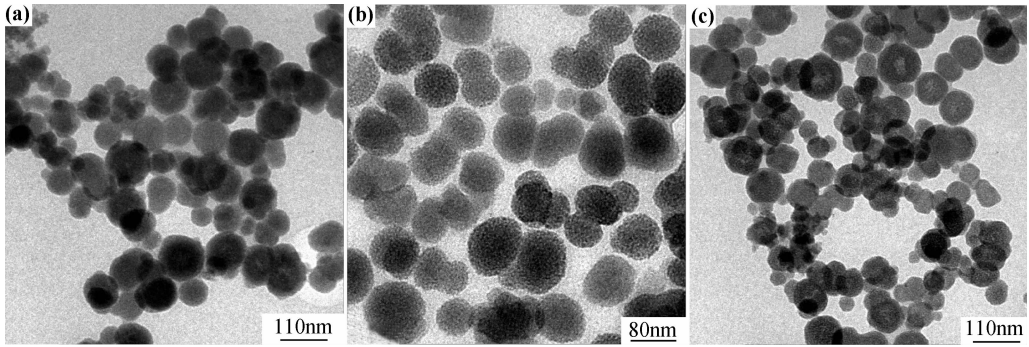


图 4 单段加热模式下不同温度时合成的氧化铁纳米粒子 TEM 照片 (a)360℃;(b)390℃;(c)420℃

Fig. 4 TEM images of iron oxide nanoparticles prepared at different temperatures in single-stage heating (a)360℃;(b)390℃;(c)420℃

2.3 FT-IR 表征

图 5 为单段加热模式下温度为 360, 390, 420℃ 和 450℃ 时合成的氧化铁纳米粒子 FT-IR 谱图。可以看出, 四条曲线都在  $566\text{cm}^{-1}$  出现  $\text{Fe}-\text{O}$  的吸收峰<sup>[17]</sup>, 在  $1680\text{cm}^{-1}$  处出现一个特征吸收峰, 该峰为  $-\text{COOH}$  中  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰, 这说明  $\text{MPEG}-\text{COOH}$  已经修饰在合成的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子上。1117,  $3436\text{cm}^{-1}$  分别为  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  和  $\text{O}-\text{H}$  的吸收峰。

2.4 磁性能测试

图 6 为单段加热模式下, 温度为 360, 390, 420℃ 和 450℃ 时合成的氧化铁纳米粒子在室温下的  $M-H$  磁滞回线。可以看出, 四条磁滞回线的剩磁和矫顽力

均为 0, 说明制备的磁性氧化铁纳米粒子都具有超顺磁性。且随着温度的升高, 其饱和磁化强度在增大。360, 390, 420℃ 和 450℃ 时制备的氧化铁纳米粒子饱和磁化强度分别为 30, 37, 41,  $71\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

3 结论

(1) 采用超声雾化热分解-氧化五羰基铁法合成了  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子; 单段加热模式下合成的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子分散性较两段加热的好。

(2) 合成的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子结晶度随着温度的升高而增加。FT-IR 红外谱图表明,  $\text{MPEG}-\text{COOH}$

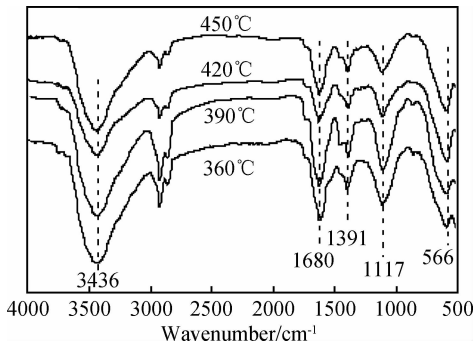


图5 单段加热模式下不同温度时合成的氧化铁纳米粒子 FT-IR 谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of iron oxide nanoparticles prepared at different temperatures in single-stage heating

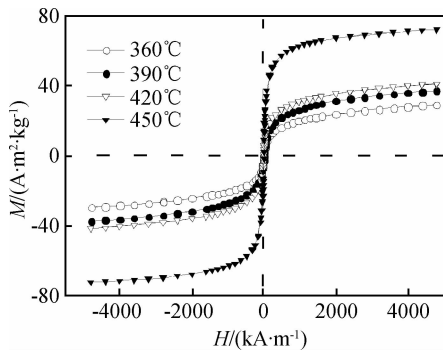


图6 单段加热模式下不同温度时合成的氧化铁纳米粒子磁滞回线

Fig. 6  $M$ - $H$  curves of iron oxide nanoparticles prepared at different temperatures in single-stage heating

已经修饰在  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子表面。

(3)在单段加热模式下,合成的  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子在室温下表现出超顺磁性,且其饱和磁化强度随着温度的升高而增大。

#### 参考文献

- [1] CAO M S, WANG R, FANG X, et al. Preparing  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  ultra-fine powder by twice-nitriding method[J]. Powder Technology, 2001, 115(1): 96—98.
- [2] CAO M S, LIU H T, CHEN Y J, et al. Synthesis process and growth mechanism of  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  nanoparticles by phase-transformation[J]. Science in China Series E-Technological Sciences, 2003, 46(1): 104—112.
- [3] CHEN Y J, CAO M S, TIAN Q, et al. A novel preparation and surface decorated approach for  $\alpha$ -Fe nanoparticles by chemical vapor-liquid reaction at low temperature[J]. Materials Letters, 2004, 58(9): 1481—1484.
- [4] CHEN Y J, ZHU C L, WANG L J, et al. Synthesis and enhanced ethanol sensing characteristics of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /SnO<sub>2</sub> core-shell nanorods[J]. Nanotechnology, 2009, 20(4): 045502.
- [5] COROT C. Recent advances in iron oxide nanocrystal technology for medical imaging[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2006, 58(14): 1471—1504.
- [6] WEISSELEDER R. Long-circulating iron oxides for MR imaging[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 1995, 16(2): 321—324.
- [7] TAN W, WANG K, HE X, et al. Bionanotechnology based on silica nanoparticles[J]. Medicinal Research Reviews, 2004, 24(5): 621—638.
- [8] GUPTA A K, GUPTA M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications[J]. Biomaterials, 2005, 26(18): 3995—4021.
- [9] LEE S J, JEONG J R, SHIN S C, et al. Magnetic enhancement of iron oxide nanoparticles encapsulated with poly (D, L-lactide-co-glycolide)[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 255(1): 19—25.
- [10] NAKANISHI T, LIDA H, OAKA T, et al. Preparation of iron oxide nanoparticles via successive reduction-oxidation in reverse micelles[J]. Chemistry Letters, 2003, (12): 1166—1167.
- [11] NARASIMAN B R V, PRABHAKAR S, MANOHA P R, et al. Synthesis of gamma ferric oxide by direct thermal decomposition of ferrous carbonate[J]. Materials Letters, 2002, 52(4): 295—300.
- [12] ROCKENBERGER J, SCHER E C, ALIVISATOS A P, et al. A new nonhydrolytic single-precursor approach to surfactant-capped nanocrystals of transition metal oxides[J]. Journal of the American Chemical Society, 1999, 21(49): 11595—11596.
- [13] HYEON T, LEE S S, PARK J, et al. Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process[J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123(51): 12798—12801.
- [14] GRIMM S, SCHULTZ M, BARTH S, et al. Flame pyrolysis—a preparation route for ultrafine pure  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  powders and the control of their particle size and properties[J]. Journal of Materials Science, 1997, 32(4): 1083—1092.
- [15] 李先红, 崔萍, 刘榛榛. 两端羧基聚乙二醇的合成[J]. 化学与生物工程, 2005, 22(10): 42—43.
- [15] LI X H, CUI P, LIU Z Z. Synthesis of carboxylic-terminated polyethylene glycol[J]. Chemistry & Bioengineering, 2005, 22(10): 42—43.
- [16] GONZALEZ-CARRENO T, MORALES M P, SEMA C J, et al. Preparation of uniform  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particles with nanometer size by spray pyrolysis[J]. Materials Letters, 1993, 18(3): 151—155.
- [17] ASUHA S, ZHAO S, WU H Y, et al. One step synthesis of maghemite nanoparticles by direct thermal decomposition of Fe-urea complex and their properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 472(1): L23—L25.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50962005, 51162003)

收稿日期:2012-03-12;修订日期:2013-11-21

通讯作者:张宝林(1967—),男,博士,教授,从事生物纳米材料研究,联系地址:广西桂林市建干路12号桂林理工大学材料科学与工程学院(541004),E-mail:zhangbaolin@glut.edu.cn