

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710055627.7

[51] Int. Cl.
C01G 49/08 (2006.01)
C01G 49/06 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007年10月10日

[11] 公开号 CN 101049975A

[22] 申请日 2007.5.15

[21] 申请号 200710055627.7

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 洪广言 高倩

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称

一种制备 Fe_2O_3 包覆 Fe_3O_4 纳米粒子的方法

[57] 摘要

本发明提供一种制备 Fe_2O_3 包覆 Fe_3O_4 纳米粒子的方法，共沉淀法制备 Fe_3O_4 的反应过程时观察到在 Fe_3O_4 的晶粒外层存在一定量的 $\alpha - \text{FeOOH}$ ，采用低温加热的方法使 $\alpha - \text{FeOOH}$ 转化为 Fe_2O_3 ，同时形成 Fe_2O_3 包覆的 Fe_3O_4 纳米粒子。从 XRD 的图谱可见衍射峰的主要峰位与 Fe_3O_4 的标准卡 (JCPDS 01-1111) 和 $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的标准卡 (JCPDS 39-1346) 相符合。这表明经过灼烧， $\alpha - \text{FeOOH}$ 已转化为 $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ，并包覆于 Fe_3O_4 的外面。磁性测试表明，该表面包覆 Fe_2O_3 的 Fe_3O_4 纳米粒子仍为超顺磁性，且磁性能有提高，其在磁记录、磁流体、磁密封、润滑等方面有重要而广泛的应用；在磁共振成像、生物磁分离、磁性靶向药物和热疗等方面具有重要的应用前景。

1、一种制备 Fe_2O_3 包覆 Fe_3O_4 纳米粒子的方法，其特征在于，步骤和条件如下：

在去氧蒸馏水中滴加盐酸至溶液呈酸性，然后按照 $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ 的摩尔比为 2:1，将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 依次溶于上述的溶液中，制得浓度为 1~2mol/L 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和浓度为 0.5~1mol 的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 铁盐溶液，把上述的铁盐溶液在 15℃~70℃ 搅拌下滴加到浓度为 0.8~1.5mol/L 的 NaOH 溶液中，其中铁盐溶液与 NaOH 溶液的体积比为 1:10，滴加完毕，继续反应 30min~90min，整个反应过程通氮气保护，反应完毕后，在外加磁场下沉降，除去上清液后，再加去氧蒸馏水把剩余物洗涤至中性，然后用乙醇洗涤，离心，真空干燥，最后得到以 Fe_3O_4 为主的纳米颗粒；

将上述得到的以 Fe_3O_4 为主的纳米颗粒，在 200℃~450℃ 空气中灼烧 1~3 小时，得到表面包覆 Fe_2O_3 的 Fe_3O_4 纳米粒子。

2、如权利要求 1 所述的一种制备 Fe_2O_3 包覆 Fe_3O_4 纳米粒子的方法，其特征在于，所述的在去氧蒸馏水中滴加盐酸至溶液的 pH 值为 1。

一种制备 Fe_2O_3 包覆 Fe_3O_4 纳米粒子的方法

技术领域

本发明属于磁性纳米材料领域，特别是涉及一种核-壳结构的磁性纳米粒子的制备方法。

背景技术：

磁性纳米粒子在磁记录、磁流体、磁密封、润滑等方面已经获得重要而广泛的应用。近年来磁性纳米粒子在一些与生物相关的领域受到极大的关注，已在磁共振成像、生物磁分离等方面得到应用，也在磁性靶向药物和热疗等方面具有重要的应用前景。

纳米 Fe_3O_4 因其具有强的超顺磁性、制备方便、适合于生物医学上的应用，而引起人们的重视。对于纳米 Fe_3O_4 的制备已有许多报导^[1-3]，（参考文献：

[1] Massart R. Preparation of Magnetic Nanoparticles. IEEE Trans Magn, 1981, MAG-17:1247.

[2] Molday R S. Magnetic iron-dextran Microspheres. US Pat, 4452773. 1984-06-05.

[3] Shen L, Laibinis P E, Hatton T A. Bilayer Surfactant Stabilized Magnetic Fluids: Synthesis and Interactions at Interfaces. Langmuir, 1999, 15(2):447.) 其中最常用的是共沉淀法。但存在着纳米 Fe_3O_4 容易氧化的问题，由于 Fe_3O_4 的氧化而使产物不稳定，磁性能下降。解决这个问题的通常方法是进行包覆处理，通

过包覆层来实现粒子的分散并对粒子起一定的保护作用。其中利用 SiO_2 进行包覆最为常见，也有采用有机高分子如聚乙二醇 (PEG)，聚乙烯醇 (PVA) 及聚乙二醇-聚乳酸 (PEG-PLA) 等进行包覆以提高与生物相容性的报导。Albert P. Philipse (Albert P. Philipse, Michel P. B. van Bruggen, Chellapah Pathmamanoharan. *Magnetic Silica Dispersions: Preparation and Stability of Surface-Modified Silica Particles with a Magnetic Core.* *Langmuir*, 1994, 10(1):92.) 曾在 *Langmuir* 1994 年 92-99 页公开了一种对 Fe_3O_4 进行二氧化硅包覆的方法。中国专利(公开号 CN1445797A 和 CN1477082A)分别介绍了具有强磁场响应能力的磁性核壳微粒的制备方法和超声处理制备铁氧体-二氧化硅核壳纳米粒子的方法。这些研究将有利于提高 Fe_3O_4 纳米粒子的分散性和生物相容性，但包覆的过程均较繁杂。

发明内容

发明人在深入研究共沉淀法制备 Fe_3O_4 的反应过程时观察到在 Fe_3O_4 的晶粒外层存在一定量的 $\alpha\text{-FeOOH}$ ，这可由图 1 的红外光谱证明所生成的 Fe_3O_4 纳米粒子中有 $\alpha\text{-FeOOH}$ 存在，且 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的化学性质不稳定，考虑到 Fe_2O_3 是一种稳定的铁氧化物，采用低温加热的方法使 $\alpha\text{-FeOOH}$ 转化为 Fe_2O_3 ，同时形成 Fe_2O_3 包覆的 Fe_3O_4 纳米粒子。图 2 列出 Fe_2O_3 包覆的 Fe_3O_4 的 XRD 图，从 XRD 的图谱可见，衍射峰的主要峰位与 Fe_3O_4 的标准卡(JCPDS 01-1111)和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的标准卡(JCPDS 39-1346)相符合，这表明经过灼烧， $\alpha\text{-FeOOH}$ 已转化为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，并

包覆于 Fe_3O_4 的外面。此方法简单可行，且能提高材料的磁性能，使其成为较好地超顺磁性纳米材料。

本发明提供一种制备 Fe_2O_3 包覆 Fe_3O_4 纳米粒子的方法，具体步骤和条件如下：

在去氧蒸馏水中，滴加盐酸至溶液呈酸性，优选 pH 为 1，然后按照 $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ 的摩尔比为 2:1，将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 依次溶于上述的溶液中，制得浓度为 1~2mol/L 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和浓度为 0.5~1mol 的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 铁盐溶液，把上述的铁盐溶液在 15℃~70℃ 搅拌下滴加到浓度为 0.8~1.5mol/L 的 NaOH 溶液中，其中铁盐溶液与 NaOH 溶液的体积比为 1:10，滴加完毕，继续反应 30min~90min，整个反应过程通氮气保护，反应完毕后，在外加磁场下沉降，除去上清液后，再加去氧蒸馏水把剩余物洗涤至中性，然后用乙醇洗涤，离心，真空干燥，最后得到以 Fe_3O_4 为主的纳米颗粒。通过图 3 的电镜照片观测到所制得的离子的粒径约为 10nm；

将上述得到的以 Fe_3O_4 为主的纳米颗粒，在 200℃~450℃ 空气中灼烧 1~3 小时，得到表面包覆 Fe_2O_3 的 Fe_3O_4 纳米粒子。

根据图 2 的 x 射线衍射图谱，用谢乐公式算得其粒径约为 10nm。

从图 4 的磁性测试结果可知，该表面包覆 Fe_2O_3 的 Fe_3O_4 纳米粒子仍为超顺磁性，且磁性能有提高，其在磁记录、磁流体、磁密封、润滑等方面有重要而广泛的应用；在磁共振成像、生物磁分离、磁性靶向药物和热疗等方面具有重要的应用前景。

附图说明

图 1 是本发明制备的 Fe_2O_3 包覆 Fe_3O_4 纳米粒子的红外光谱图：a 是 15°C 制得的样品的红外谱图，b 是 400°C 灼烧后的样品的红外谱图。

图 2 是 400°C 灼烧后的 Fe_2O_3 包覆 Fe_3O_4 纳米粒子的 X 射线衍射图。

图 3 是制得的 Fe_3O_4 纳米粒子的电镜照片。

图 4 是 Fe_2O_3 包覆 Fe_3O_4 纳米粒子的磁滞回线：a 是 15°C 制得的样品的磁滞回线图，b 是 400°C 的样品的磁滞回线图。

具体实施方式

实施例 1

采用共沉淀法制备 Fe_3O_4 纳米粒子。用蒸馏水煮沸 20min，再通氮气 30min 制得的去氧蒸馏水 25ml 与 0.85ml 浓度为 36%~38% HCl 在容器中混合，至溶液 pH 为 1，然后加入 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 制得铁盐溶液。制得的铁盐溶液中， $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为 1mol/L， $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为 0.5mol/L，把 25ml 该铁盐溶液，在 15°C 搅拌下滴加到浓度为 1.5mol/L 的 250ml 的 NaOH 溶液中，滴加完毕，继续反应 30min，整个反应过程通氮气保护，反应完毕后，在外加磁场下沉降，除去上清液，再加去氧蒸馏水把剩余物洗涤三次，然后用乙醇洗涤，离心， 50°C 真空干燥，最后得到以 Fe_3O_4 为主的黑色的纳米颗粒。

将上述的纳米颗粒在 200°C 空气中灼烧 3 小时，得到表面包覆 Fe_2O_3 的 Fe_3O_4 纳米粒子。

实施例 2

用蒸馏水煮沸 20min，再通氮气 30min 制得的去氧蒸馏水 25ml 与

0.85ml 浓度为 36%~38% HCl 在容器中混合, 至溶液 pH 为 1, 然后加入 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 制得铁盐溶液。制得的铁盐溶液中, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为 1.28mol/L, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为 0.64mol/L, 把 25ml 该铁盐溶液, 在 30℃ 搅拌下滴加到浓度为 0.8mol/L 的 250ml 的 NaOH 溶液中, 立刻产生黑色沉淀, 滴加完毕, 继续反应 45min, 整个反应过程通氮气保护。反应完毕后, 在外加磁场下沉降, 除去上清液, 再加去氧蒸馏水把剩余物洗三次, 然后用乙醇洗涤, 离心, 50℃ 真空干燥, 最后得到以 Fe_3O_4 为主的黑色的纳米颗粒样品;

纳米颗粒在 400℃ 空气中灼烧 1 小时, 得到表面包覆 Fe_2O_3 的 Fe_3O_4 纳米子。

实施例 3

用蒸馏水煮沸 20min, 再通氮气 30min 制得的去氧蒸馏水 25ml 与 0.85ml 浓度为 36%~38% HCl 在容器中混合, 至溶液 pH 为 1, 然后加入 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 制得铁盐溶液。制得的铁盐溶液中, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为 1.28mol/L, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为 0.64mol/L, 把 25ml 该铁盐溶液, 在 50℃ 搅拌下滴加到浓度为 1.0mol/L 的 250ml 的 NaOH 溶液中, 滴加完毕, 继续反应 90min, 整个反应过程通氮气保护, 反应完毕后, 在外加磁场下沉降, 除去上清液, 再加去氧蒸馏水把剩余物洗涤三次, 然后用乙醇洗涤, 离心, 50℃ 真空干燥, 最后得到以 Fe_3O_4 为主的黑色的纳米颗粒;

纳米颗粒在 300℃ 空气中灼烧 2 小时, 得到表面包覆 Fe_2O_3 的 Fe_3O_4 纳米粒子。

实施例 4

用蒸馏水煮沸 20min, 再通氮气 30min 制得的去氧蒸馏水 25ml 与 0.85ml 浓度为 36%~38% HCl 在容器中混合, 至溶液 pH 为 1, 然后加入 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 制得铁盐溶液。制得的铁盐溶液中, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为 2mol/L, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为 1mol/L, 把 25ml 该铁盐溶液, 在 70℃ 搅拌下滴加到浓度为 1.5mol/L 的 250ml 的 NaOH 溶液中, 滴加完毕, 继续反应 60min, 整个反应过程通氮气保护, 反应完毕后, 在外加磁场下沉降, 除去上清液, 再加去氧蒸馏水把剩余物洗涤三次, 然后用乙醇洗涤, 离心, 50℃ 真空干燥, 最后得到以 Fe_3O_4 为主的黑色的纳米颗粒;

纳米颗粒在 450℃ 空气中灼烧 1 小时, 得到表面包覆 Fe_2O_3 的 Fe_3O_4 纳米粒子。

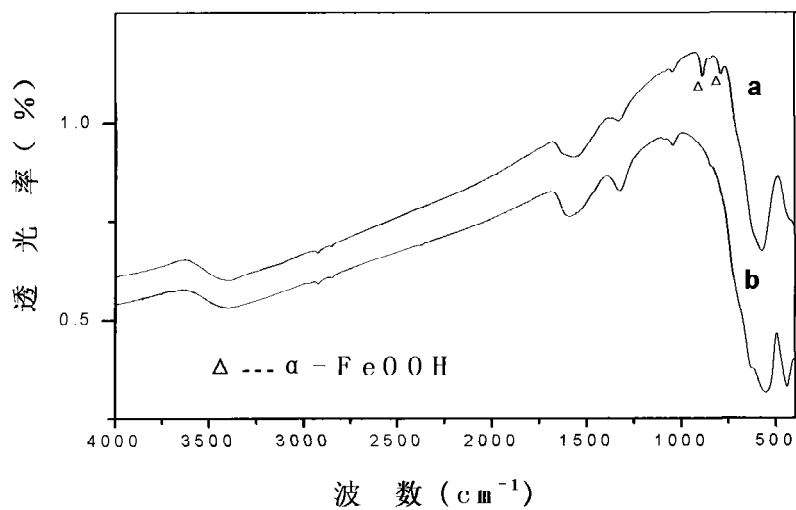


图 1

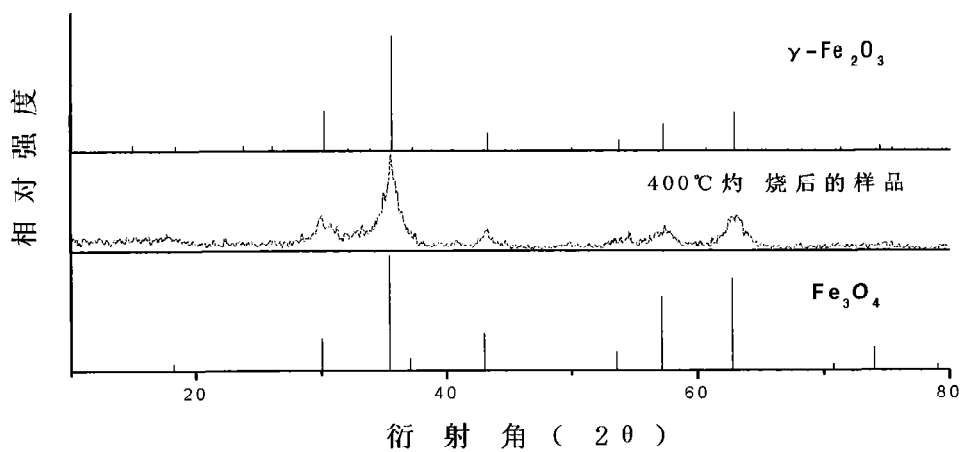


图 2

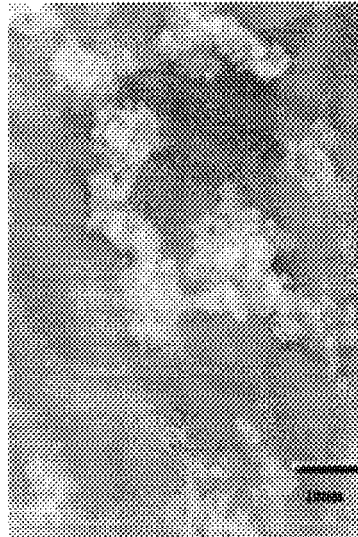


图 3

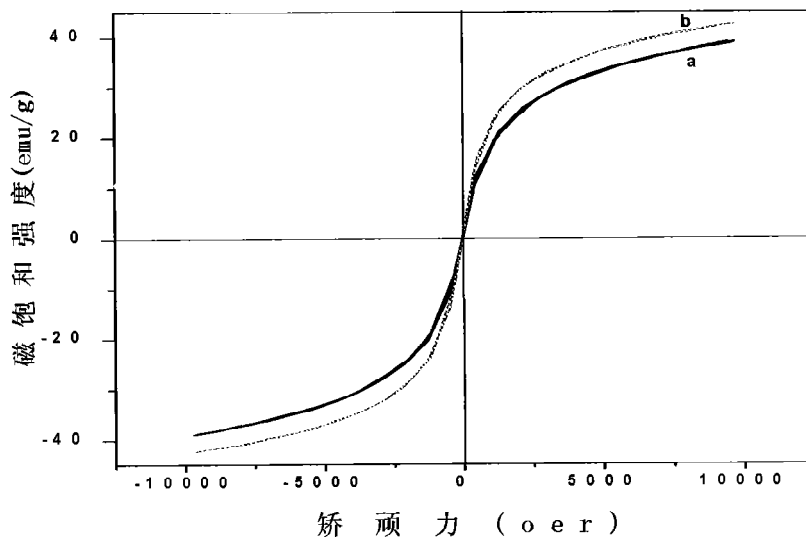


图 4