

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01G 49/06 (2006.01)
C09C 1/24 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710193534.0

[43] 公开日 2008年5月28日

[11] 公开号 CN 101186342A

[22] 申请日 2007.12.12

[21] 申请号 200710193534.0

[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 赵娜娜 聂伟 毛骏 范燕迪
李海东 林驭寒 姬相玲

[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

有机配体包覆的三氧化二铁及其复合氧化物
纳米晶的合成方法

[57] 摘要

本发明为有机配体包覆的三氧化二铁及其复合氧化物纳米晶的合成方法。本发明的制备方法具有反应条件温和，克服了传统单相法合成时反应温度高，难于控制纳米晶的尺寸和形状以及所合成的纳米晶难于分散在有机溶剂中的缺点。本发明的方法简便易行且制备周期短，因而易于放大制备。所制备的三氧化二铁纳米粒子能分散在非极性有机溶剂中。通过调节反应时间、反应温度、反应的碱的量、水的量以及有机包覆剂的类型可以合成不同尺寸的有机配体包覆的三氧化二铁及其复合氧化物纳米晶。

1. 有机配体包覆的三氧化二铁及其复合氧化物纳米晶的合成方法，其特征在于步骤和条件为：

采用**金属源**为铁源，或铁源与锰源按摩尔比 2：1 的混合物，或铁源与钴源按摩尔比 2：1 的混合物；**铁源为**：十二烷基磺酸铁、月桂酸铁、十四酸铁、硬脂酸铁或油酸铁；**锰源为**：十二烷基磺酸锰、月桂酸锰、十四酸锰、硬脂酸锰或油酸锰；**钴源为**：十二烷基磺酸钴、月桂酸钴、十四酸钴、硬脂酸钴或油酸钴；

有机包覆剂为：十二胺、油胺、十六胺、油酸、三正辛基氧化膦、十烷基羧酸、十二烷基羧酸、十四烷基羧酸、十六烷基羧酸、十八烷基羧酸或正辛羧酸；

碱性物质为：氢氧化铵、三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、叔丁胺、尿素、醋酸钠、醋酸钾、硫代硫酸钠、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四异丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、氧化三甲胺、氧化三乙胺、氧化三丙胺、氧化三丁胺、氢氧化钠或氢氧化钾；

金属源与碱性物质的摩尔比从 10：1 到 1：10，有机包覆剂与金属源的摩尔比为 1000：1 到 1：10；

按照原材料的配比，把金属源和有机包覆剂加入到盛有甲苯的容器中加热到 100℃ 溶解，再加入碱性物质的水溶液，在 25-280℃ 条件下反应 10 min—240 h，反应在常压下进行；或者在高压釜中进行，高压釜中压力在 1MPa-10MPa，在加热的条件下 90-280℃ 金属源水解，经晶核形成和生长过程，最后得到有机配体包覆的三氧化二铁及其复合氧化物纳米晶。

有机配体包覆的三氧化二铁及其复合氧化物纳米晶的合成方法

技术领域

本发明属于利用两相法结合高压釜制备三氧化二铁及其复合氧化物纳米晶的合成方法，具体涉及有机配体包覆的三氧化二铁及其复合氧化物纳米晶的合成方法。

背景技术

三氧化二铁微粒具有n型半导体的特性,其带隙宽度为2.2eV,在可见区具有很强的吸收,加之制备成本低廉,使其在光催化、光致变色、气敏传感器及光电化学器件中的应用已成为目前较为活跃的研究领域。对于其复合氧化物(铁酸锰、铁酸钴)在实际中也有很广泛的应用。具有尖晶石结构的铁酸盐作为催化剂应用于合成氨、F-T合成、丁稀等的氧化脱氢反应中已有系统的研究,随着人们对它认识的深入,铁酸盐在理论和应用上都取得了长足的进展。纳米级铁酸盐的出现以及所拥有的独特的物理和化学性质,进一步拓展了铁酸盐的应用领域。目前,纳米三氧化二铁(铁酸锰、铁酸钴)已有多种制备方法,如溶胶-凝胶法或共沉淀法(《化学研究与应用》2002,14,531。)但获得的产物仍需经高温煅烧。水相法(《无机化学学报》2002,18,460)合成的纳米粒子不能很好地分散在一定溶剂中,而且粒子的尺寸较大。一般所得到的粒子在微米尺度且分布较宽。热分解的方法(《美国化学会》2004,126,273。J. AM. CHEM. SOC.2004,126,273。)要求

温度较高，大约在300℃左右，而且制备的粒子形状比较单一，基本为球形。

发明内容

为了解决传统单相合成时反应温度高，难于控制纳米晶的尺寸以及所合成的纳米晶难于分散在有机溶剂中的缺点。本发明的目的是提供一种有机配体包覆的三氧化二铁（铁酸锰、铁酸钴）纳米晶的合成方法，是用两相法结合高压釜的制备方法，所合成的纳米粒子尺寸可控，而且尺寸分布较窄。从实际应用的角度考察，不同尺寸的纳米晶其磁学性能不同，应用更加广泛。因此，两相热法所合成的尺寸可控，并能溶解于有机溶剂中的三氧化二铁(铁酸锰、铁酸钴)纳米晶有希望得到广泛的应用。

本发明的方法的步骤和条件为：

采用**金属源**为铁源，或铁源与锰源按摩尔比 2：1 的混合物，或铁源与钴源按摩尔比 2：1 的混合物；**铁源为**：十二烷基磺酸铁、月桂酸铁、十四酸铁、硬脂酸铁或油酸铁；**锰源为**：十二烷基磺酸锰、月桂酸锰、十四酸锰、硬脂酸锰或油酸锰；**钴源为**：十二烷基磺酸钴、月桂酸钴、十四酸钴、硬脂酸钴或油酸钴；

有机包覆剂为：十二胺、油胺、十六胺、油酸、三正辛基氧化膦、十烷基羧酸、十二烷基羧酸、十四烷基羧酸、十六烷基羧酸、十八烷基羧酸或正辛羧酸；

碱性物质为：氢氧化铵、三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、叔丁胺、尿素、醋酸钠、醋酸钾、硫代硫酸钠、四甲基氢氧化铵、四

乙基氢氧化铵、四异丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、氧化三甲胺、氧化三乙胺、氧化三丙胺、氧化三丁胺、氢氧化钠或氢氧化钾；

金属源与碱性物质的摩尔比从 10:1 到 1:10, 有机包覆剂与金属源的摩尔比为 1000:1 到 1:10;

按照原材料的配比, 把金属源和有机包覆剂加入到盛有甲苯的容器中加热到 100℃ 溶解, 再加入碱性物质的水溶液, 在 25-280℃ 条件下反应 10 min—240 h, 反应在常压下进行; 或者在高压釜中进行, 高压釜中压力在 1MPa-10MPa, 在加热的条件下 90-280℃ 金属源水解, 经晶核形成和生长过程, 最后得到有机配体包覆的三氧化二铁及其复合氧化物纳米晶。

本发明整个材料的制备方法具有反应条件温和, 克服了传统单相法合成时反应温度高, 难于控制纳米晶的尺寸和形状以及所合成的纳米晶难于分散在有机溶剂中的缺点。本发明的方法简便易行且制备周期短, 因而易于放大制备。所制备的三氧化二铁纳米粒子能分散在非极性有机溶剂中。通过调节反应时间、反应温度、反应的碱的量、水的量以及有机包覆剂的类型可以合成不同尺寸的有机配体包覆的三氧化二铁 (铁酸锰、铁酸钴) 纳米晶。

附图说明

图 1 为不同尺寸的三氧化二铁的电镜照片。图中的 a 为反应时间 2 小时的三氧化二铁的电镜照片; b 为反应时间 4 小时的三氧化二铁的电镜照片; c 为反应时间 8 小时的三氧化二铁的电镜照片。

图 2 为氧化二铁的广角 X-射线衍射。

图 3 为 (a) 铁酸钴的电镜照片, (b) 高分辨电镜照片, (c) 电子衍射图谱.

具体实施方式

实施例 1: 有机配体包覆的三氧化二铁纳米晶的制备:

将 62 毫克硬脂酸铁、1.0 ml 油胺和 5 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里, 再将 15 ml 含 0.4 ml 叔丁胺的水溶液加入体系, 将高压釜封好并放入炉内在 180°C 加热 4 h (压力保持在 1-10MPa), 冷却后在油相有棕色的有机配体包覆的三氧化二铁纳米晶生成。其粒径约为 2 nm。

实施例 2: 有机配体包覆的三氧化二铁纳米晶的制备:

将 62 毫克十二烷基磺酸铁、0.5 ml 油酸和 10 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里, 再将 10 ml 含 0.10 ml 三丁胺的水溶液加入体系, 将高压釜封好并放入炉内在 120°C 加热 2 h, (压力保持在 1-10MPa) 冷却后在油相有棕色的有机配体包覆的三氧化二铁纳米晶生成。其粒径约为 5 nm。

实施例 3: 有机配体包覆的铁酸锰纳米晶的制备:

将 62 毫克油酸铁、31 毫克硬脂酸锰、0.5 克硬脂酸和 5 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内加热至无色透明, 等冷却到室温后, 再将 15.0 ml 含 0.4 ml 叔丁胺的水溶液加入体系, 将高压釜封好并放入炉内在 100°C 加热 8 h (压力保持在 1-10MPa), 冷却后在油相有棕色的有机配体包覆的铁酸锰纳米晶生成。其粒径约为 10 nm。

实施例 4: 有机配体包覆的铁酸锰纳米品的制备:

将 186 毫克十二烷基磺酸铁、93 毫克油酸锰、1.0 克三辛基氧化膦和 5 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内加热至无色透明, 等冷却到室温后, 再将 20 ml 含 0.1 ml 氧化三甲胺的水溶液加入体系, 将高压釜封好并放入炉内在 240°C 加热 12 h(压力保持在 1-10MPa), 冷却后在油相有棕色有机配体包覆的铁酸锰纳米晶生成。其粒径约为 15 nm。

实施例 5: 有机配体包覆的铁酸钴纳米品的制备:

将 0.62 克月桂酸铁、0.31 克月桂酸钴、1.0 克十二烷基羧酸和 10 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内加热至无色透明, 等冷却到室温后, 再将 2 ml 含 0.24 g 尿素的水溶液加入体系, 将高压釜封好并放入炉内在 100°C 加热 8 h(压力保持在 1-10MPa), 冷却后在油相有棕色的有机配体包覆的铁酸钴纳米晶生成。其粒径约为 13 nm。

实施例 6: 有机配体包覆的铁酸钴纳米品的制备:

将 0.31 克油酸铁、0.15 克十二烷基磺酸钴、1.0 克十二胺和 5 ml 甲苯加入到 30 ml 的高压釜的聚四氟乙烯衬里内加热至无色透明, 等冷却到室温后, 再将 30 ml 含 0.5 g 醋酸钠的水溶液加入体系, 将高压釜封好并放入炉内在 180°C 加热 144 h(压力保持在 1-10MPa), 冷却后在油相便有棕色有机配体包覆的铁酸钴纳米晶生成。其粒径约为 2 nm。

实施例 7: 有机配体包覆的铁酸钴纳米品的制备:

将 0.15 克十四酸铁、75 毫克油酸钴、0.5 克十六胺和 10 ml 甲苯加入到 100 ml 的三口烧瓶内加热 100°C 至无色透明，在搅拌下将 10 ml 含 0.8 ml 三乙胺的水溶液迅速加入到烧瓶中，在 100°C 加热 2 h，冷却后在油相有棕色有机配体包覆的铁酸钴纳米晶生成。其粒径约为 15 nm。

实施例 8: 有机配体包覆的铁酸钴纳米晶的制备:

将 62 毫克硬脂酸铁、31 毫克十四酸钴、0.5 克十四酸和 10 ml 甲苯加入到 100 ml 的三口烧瓶内加热 100°C 至无色透明，在搅拌下将 2 ml 含 0.4 ml 氧化三丁胺的水溶液迅速加入到烧瓶中，在 60°C 加热 4 h，冷却后在油相有棕色有机配体包覆的铁酸钴纳米晶生成。其粒径约为 10 nm。

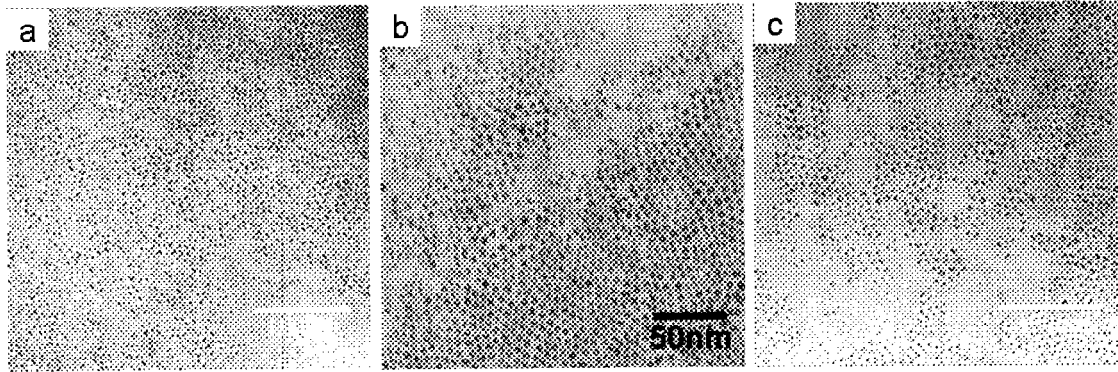


图 1

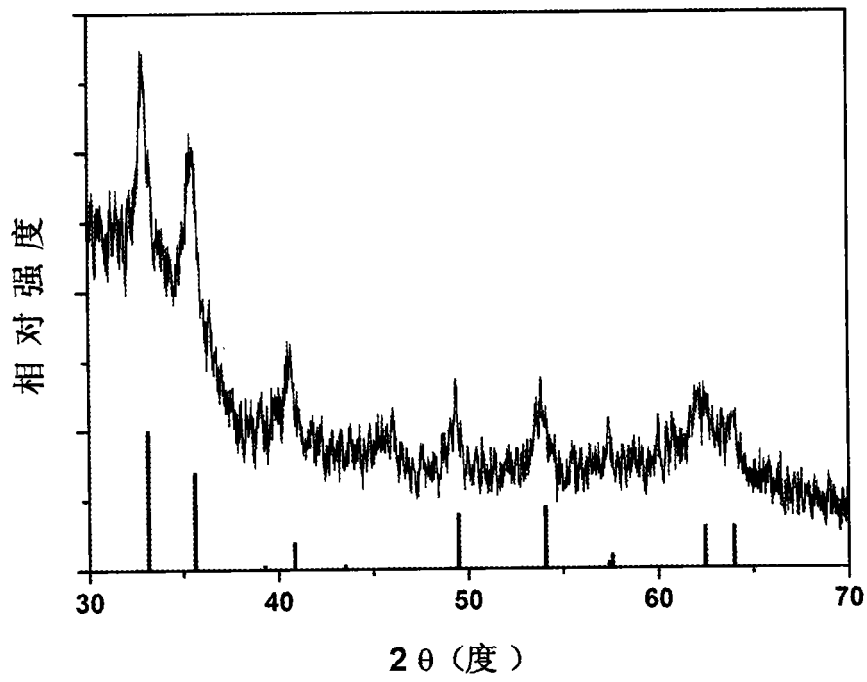


图 2

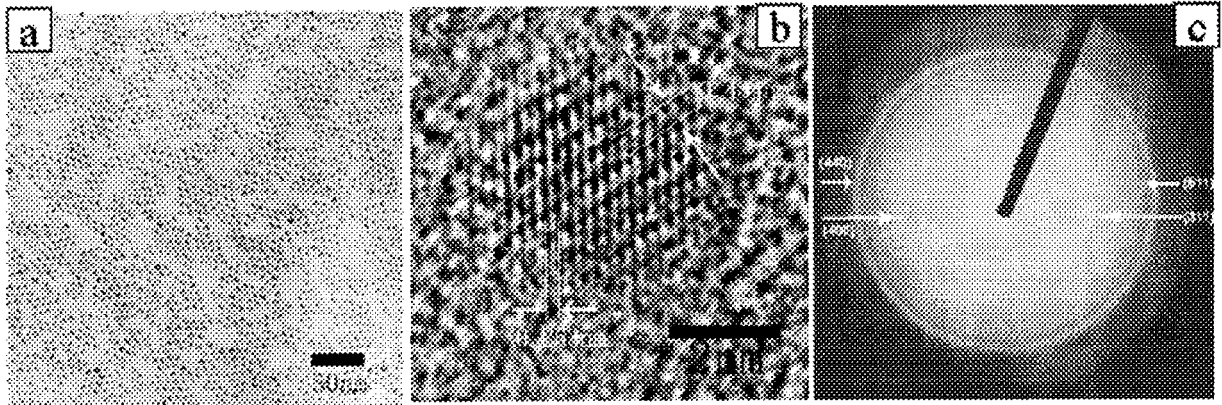


图 3