

NiFe₂O₄ 磁性纳米材料的溶剂热法一步合成

苏碧桃* 何方振 董 娜 莘俊莲 董永永 靳正娟

(西北师范大学化学化工学院, 省部共建生态环境相关高分子材料教育部重点实验室,
甘肃省高分子材料重点实验室, 兰州 730070)

摘要: 以 Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 Ni(NO₃)₂·6H₂O 为原料, 在未添加任何碱性沉淀剂和高温晶化处理的条件下, 通过对实验条件(包括溶剂、溶剂热温度和时间)的优化, 利用溶剂热法一步制备了具有良好结晶性和超顺磁性的 NiFe₂O₄ 磁性纳米材料。结果表明: 用 H₂O 和 EtOH-H₂O 做溶剂都不利于 NiFe₂O₄ 的生成; 用 EtOH 做溶剂, 为了获得纯度较高的 NiFe₂O₄ 磁性纳米材料, 要保证适当的溶剂热温度和时间; 所得材料的磁性能与材料中磁性组分 NiFe₂O₄ 的含量和其结晶程度有关。该制备方法最突出的优点是简单、快速、成本低、从源头消除了污染, 且所得的材料磁性能优良。

关键词: NiFe₂O₄; 磁性纳米材料; 溶剂热法绿色合成; 表征; 磁性能

中图分类号: O611.4; TB33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)01-0069-05

DOI: 10.11862/CJIC.2016.001

One-Step Synthesis of NiFe₂O₄ Magnetic Nanomaterial via Solvothermal Method

SU Bi-Tao* HE Fang-Zhen DONG Na XIN Jun-Lian DONG Yong-Yong JIN Zheng-Juan

(Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials, Ministry of Education of China, Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Through optimizing the experimental conditions (including solvent, solvothermal reaction temperature and time), NiFe₂O₄ magnetic nanomaterial with good crystallization and super paramagnetic performance, was prepared by one-step solvothermal method using Fe(NO₃)₃·9H₂O and Ni(NO₃)₂·6H₂O as raw materials and EtOH as solvent without adding any alkaline precipitation agent or high-temperature crystallization process. The results show that the solvents, H₂O and (H₂O+EtOH), are disadvantageous to the target magnetic species NiFe₂O₄. Under the condition of EtOH as solvent, the proper solvothermal temperature and reaction time must be guaranteed in order to obtain NiFe₂O₄ magnetic nanomaterial with high purity. The magnetic properties of prepared materials are related to the content of NiFe₂O₄ and its crystallization degree. The prominent advantages of this preparation method are of simpleness, speediness, low cost, free pollution from the source and friendly-environment. And the prepared materials have excellent magnetic performance.

Keywords: NiFe₂O₄; magnetic nanomaterial; green synthesis of solvothermal method; characterization; magnetic property

近年来, 由于纳米材料具有优良的物理、化学以及生物相容性等而受到广泛关注^[1]。其中磁性纳米

材料是一种新型材料, 体现在其性质的多重性, 如良好的生物靶向性、相容性、表面效应、量子尺寸效应

收稿日期: 2015-07-08。收修改稿日期: 2015-10-15。

甘肃省科技计划项目(No.1204GKCA006)、国家自然科学基金(No.21174114)、教育部“长江学者和创新团队发展计划”创新团队项目(No.IRT1177)和甘肃省自然科学基金(No.1010RJZA024)和西北师范大学科技创新项目(No.nwnu-kjcxg-03-63)资助。

*通信联系人。E-mail: subt0608@163.com

等。尖晶石型镍铁氧体(NiFe_2O_4)是一类重要的无机磁性纳米材料,除具有纳米材料的优良性能外,还具有良好的化学稳定性、高的饱和磁化强度、大的磁晶各向异性常数、低的磁滞损耗等。因此在超级电容器、催化剂、磁流体、气敏原件、磁靶向药物载体等领域有重要的应用^[2-5]。

目前合成 NiFe_2O_4 纳米磁性材料的方法主要有固相法^[6]、化学共沉淀法^[7]、溶胶-凝胶法^[8]、水热法^[9]等。传统的化学制备方法尽管各具优势,但也存在各自的不足之处,最突出的缺点是需添加碱性沉淀剂 and 高温晶化处理。

例如 Makhoulf 等^[10]以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,以 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 为沉淀剂,用微波辅助共沉淀法制备了 NiFe_2O_4 纳米颗粒。Senden 等^[11]用溶胶-凝胶法,以 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 为溶剂合成前驱体后在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧得到 NiFe_2O_4 纳米颗粒。制备过程繁杂、所需成本高、对环境造成不同程度的污染,从而阻碍了其大规模的生产和应用。

本文采用溶剂热法,在不添加任何碱性沉淀剂、无需进行高温晶化处理的条件下,一步制备了具有良好结晶性、超顺磁性和较高饱和磁化强度的 NiFe_2O_4 磁性纳米材料。考察了溶剂 (EtOH 和 H_2O) 和溶剂热条件(温度、时间)对材料组成与性能的影响。

本研究主要着眼于合成路线的改进,避免使用有害物质,防止污染物的形成,免去高温晶化处理环节,探索出了一条简捷、快速、绿色环保的制备途径(图 1)。

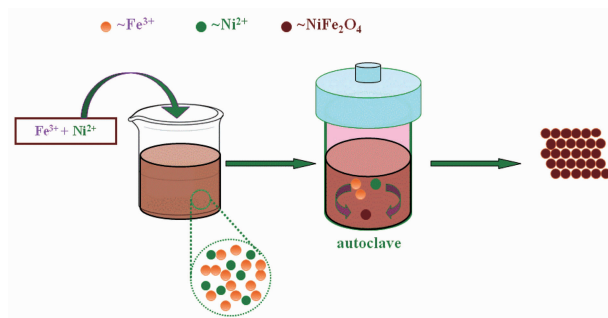


图 1 样品合成途径

Fig.1 Synthesis pathway of the sample

2 结果与讨论

2.1 组成及晶相结构分析

图 2 是不同溶剂中所得产物图片(下置磁铁)。

1 实验部分

1.1 试剂

九水硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, AR, 天津大茂化学试剂厂)、六水硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR, 上海中秦化学试剂有限公司)、无水乙醇(EtOH , AR, 安徽安特食品股份有限公司)、蒸馏水。

1.2 材料制备

精确称取 1.6289 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 0.5863 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($n_{\text{Fe}^{3+}}:n_{\text{Ni}^{2+}}=2:1$), 分别溶于 48 mL 溶剂 EtOH 、 $\text{EtOH}+\text{H}_2\text{O}$ ($V_{\text{EtOH}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=3:1, 1:3$) 和 H_2O 中, 搅拌溶解后转入 100 mL 聚四氟乙烯高压反应釜。在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 10 h , 待反应釜冷却后沥去清液, 用无水乙醇和蒸馏水洗涤处理后, 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 10 h , 充分研磨后封存。

用 EtOH 做溶剂, Fe^{3+} 和 Ni^{2+} 源用量同上的条件下, 进一步考察溶剂热温度($160, 180, 200\text{ }^\circ\text{C}$)(溶剂热反应时间: 10 h) 和时间($10, 15, 20\text{ h}$)(溶剂热温度: $200\text{ }^\circ\text{C}$)对目标组分形成及磁性能的影响。将所得材料分别标记为: NF-160、NF-180、NF-200 和 NF-10、NF-15、NF-20。

1.3 样品测试

XRD 用日本理学公司的 D/Max-2400 型 X-射线衍射仪(辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15406\text{ nm}$, 工作电压 40 kV , 工作电流 40 mA , 石墨单色器, 扫描角度 $20^\circ\sim 75^\circ$, 扫描速度 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, NaI 闪烁计数器, PSD 位敏探测器); TEM 用日本光学公司的 JEM-1200EX 型电子透射显微镜(工作电压 200 kV); VSM 用 Lake Shore 公司的 7304 型振动样品磁强计(室温下测定)。

从图 2 可以发现:随着溶剂中 H_2O 的加入及其量的增加, 所得材料的磁性从有到无。因此, H_2O 的存在不利于 NiFe_2O_4 的生成, 故本研究选 EtOH 做溶剂。

图 3 是不同温度所得产物的图片(下置磁铁)。

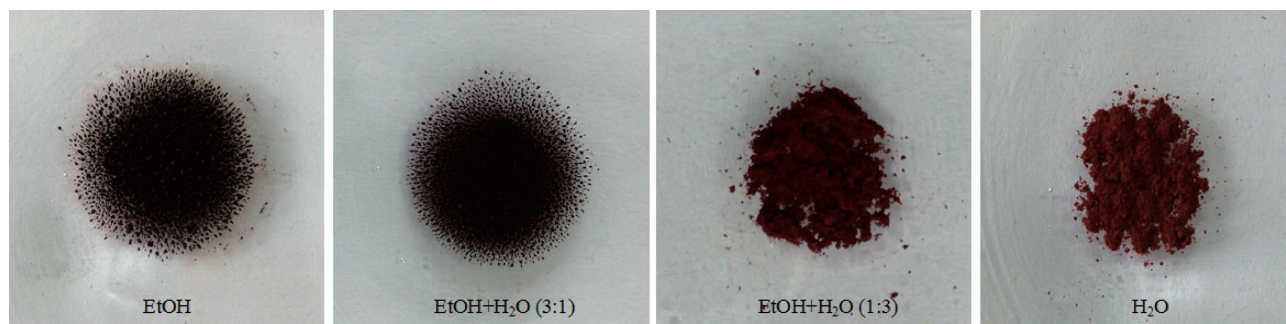


图 2 溶剂对材料组成及磁性能的影响

Fig.2 Effect of the solvents on the composition and magnetic property of the materials

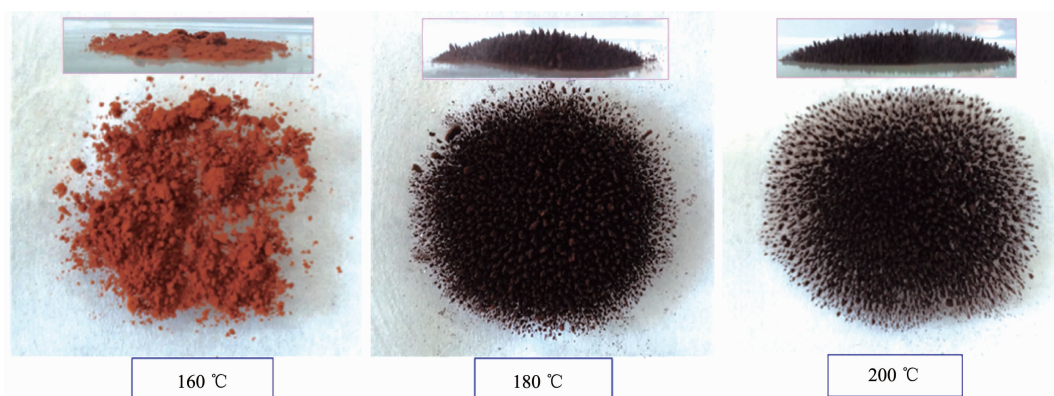


图 3 溶剂热温度对材料组成及磁性能的影响

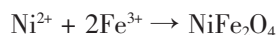
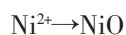
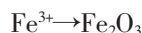
Fig.3 Effect of the solvothermal temperature on the composition and magnetic property of the materials

由图 3 可以看出, 低温不利于磁性材料的生成。因此, 为了获得良好磁性的材料, 本研究的溶剂热温度定为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

图 4 给出了分别以 EtOH、EtOH+ H_2O ($V_{\text{EtOH}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=3:1, 1:3$)、 H_2O 做溶剂, 在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、10 h 下所得样品的 XRD 图。由该图可以看出, 溶剂对产物的相组成和含量有明显影响。对照 NiFe_2O_4 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 标准图可以看出, 用 H_2O 做溶剂时所得材料为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 在 EtOH+ H_2O 混合溶剂条件下, 所得材料中除了有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 外, 还有目标成分尖晶石结构 NiFe_2O_4 的形成, 且 NiFe_2O_4 的含量随着混合溶剂中 EtOH 量的增加而增加; 当溶剂为纯 EtOH 时, 所得样品中 NiFe_2O_4 的含量进一步增大, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的含量进一步减少。另外, 样品的衍射峰有宽化现象, 且随着溶剂由 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{EtOH}+\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{EtOH}$, 其半峰宽增加。根据 Scherrer 公式 $D=k\lambda/(\beta\cos\theta)$ (k 取 0.89, λ 为 0.154 nm), 用 EtOH 做溶剂时, 由 NiFe_2O_4 在 $2\theta=35.52^{\circ}$ 处的特征衍射峰的半峰宽可以计算出其平均粒径为 14.2 nm 。

事实上, 以可溶性盐制备多元金属复合氧化物的过程中, 可能同时存在多个反应过程, 因此, 所得

产物一般多为混合物。以 NiFe_2O_4 的制备为例, 可能存在如下的转化过程:



也就是说, 所得产物可能为混合物。为了获得高纯度 NiFe_2O_4 , 一般需要添加碱性试剂, 并进行适当

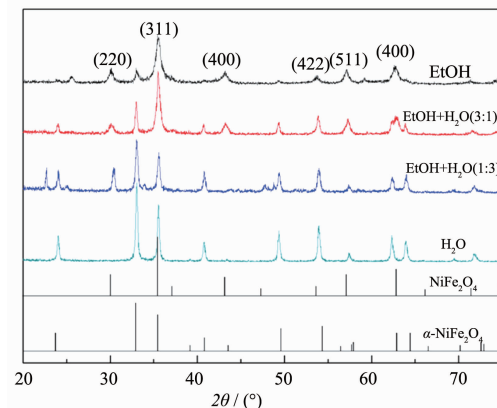


图 4 不同溶剂条件下合成样品的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of the as-prepared samples using different solvent

的高温煅烧处理。而在本研究中,由不同溶剂条件下所得样品的 XRD 证明:在溶剂热过程中,溶剂不仅具有溶解、分散的作用,而且还改变溶剂热反应的途径。因此选择合适的溶剂可以使反应朝所设计的途径进行。

图 2、4 的结果表明:为了制备高纯度的 NiFe_2O_4 纳米磁性材料,应采用 EtOH 做溶剂。

图 5 给出了 NF-180、NF-200 和 NF-10、NF-15、NF-20 的 XRD 图。分析图 3 和图 5(a)的结果可以发现:溶剂热时间为 10 h,溶剂热温度 $T \leq 180\text{ }^\circ\text{C}$ 时,对样品组成有明显影响。温度越低越不利于目标组分的生成;溶剂热温度 $T > 180\text{ }^\circ\text{C}$ 时,对样品中

NiFe_2O_4 的含量(NF-180~91.9%,NF-200~93.5%)和结晶性能有一定的影响。在较高温度下,所得材料中 NiFe_2O_4 的含量和结晶性能较高(见图 5(a))。

对比图 5(b)中 NF-10、NF-15、NF-20 的 XRD 发现:在所考察的溶剂热时间内(10~20 h),反应时间对样品组成(NF-10~93.5%,NF-15~94.8%,NF-20~94.1%)和结晶性能的影响比较小。在反应时间 15 h 时,所得材料中 NiFe_2O_4 含量和结晶性能较好(见图 5(b))。

图 2~5 的结果表明:溶剂、溶剂热温度和时间影响着 NiFe_2O_4 形成及其结晶性和磁性能(见后)。在研究中优化条件为:溶剂为 EtOH、溶剂热温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、溶剂热时间为 15 h。

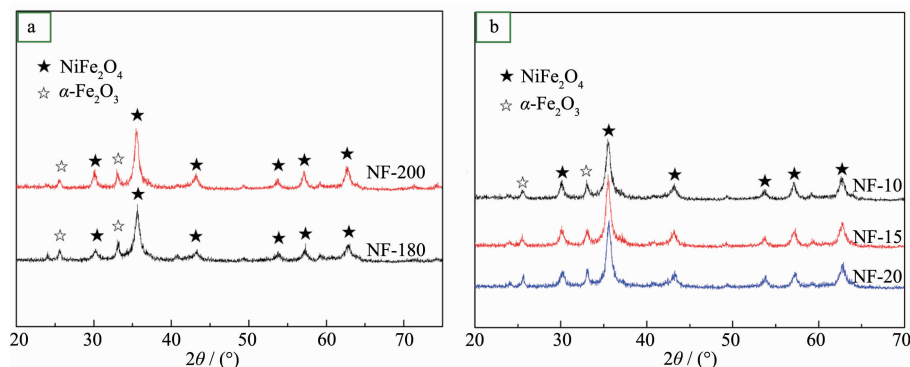


图 5 样品 NF-180、NF-200(a)和 NF-10、NF-15、NF-20(b)的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of the samples NF-180, NF-200 (a) and NF-10, NF-15, NF-20 (b)

2.2 微观形态分析

图 6 为样品 NF-15 不同倍数下的 TEM 图。可以看出,所合成的材料为纳米颗粒,其尺寸小于 20 nm ,且团聚现象不明显(见图 6(a));图 6(b)也证明

了材料 NF-15 的良好结晶性能,且 $d=0.2516\text{ nm}$ 的一组晶面对应 NiFe_2O_4 的(311)晶面;图 6(c)说明所得 NiFe_2O_4 纳米材料具有立方尖晶石型结构^[12],这与 XRD 结果一致。

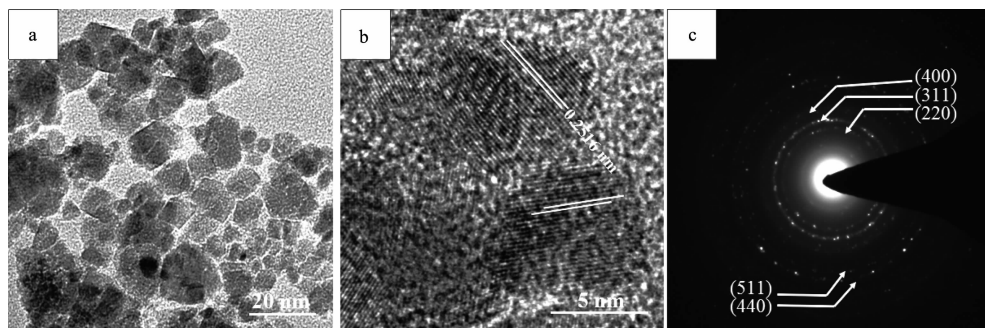


图 6 样品 NF-15 的 TEM 图(a,b)和电子衍射图(c)

Fig.6 TEM images (a, b) and electron diffraction pattern (c) of NF-15

2.3 磁性能分析

图 7 为样品 NF-180、NF-200 (a) 和 NF-10、NF-15、NF-20(b)中 NiFe_2O_4 的 VSM 图。与图 3 的结果一

致,即溶剂热温度对产物磁性能有影响。当溶剂热温度为 $200、180\text{ }^\circ\text{C}$ 时,所得材料 NF-180、NF-200 的饱和磁化强度(M_s)分别为 28.3 和 $33.2\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 。图 7(b)

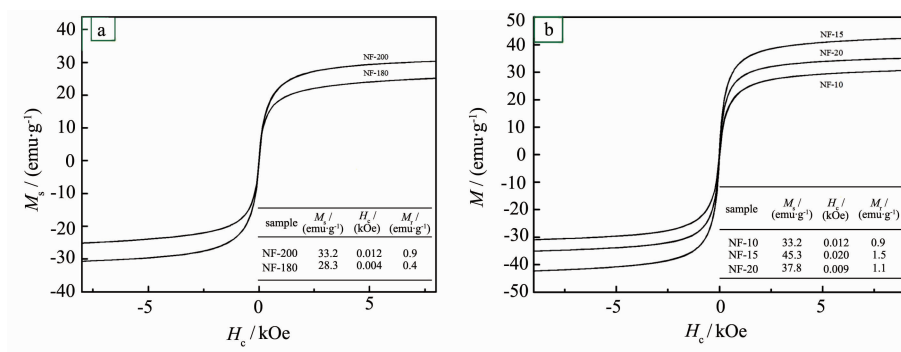


图 7 样品 NF-180、NF-200 (a)和 NF-10、NF-15、NF-20(b)的 VSM 图

Fig.7 Magnetic hysteresis loops of the samples NF-180, NF-200 (a) and NF-10, NF-15, NF-20 (b)

是在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下分别反应 10、15、20 h 所得样品 NF-10、15、20 的 VSM 图。在研究的溶剂热时间内,溶剂热时间对样品的磁性能有较为明显的影响。当溶剂热时间为 15 h 时,所得样品的磁饱和强度最大,为 $45.3 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

在尖晶石型结构的 NiFe_2O_4 中, Fe^{3+} 和 Ni^{2+} 离子分别处于由 O^{2-} 密堆积形成的四面体(称之为 A 位)和八面体空隙(称之为 B 位)中,处于 A、B 位的金属离子存在着 A-O-A、B-O-B、A-O-B 交换,其中, A-O-B (超交换)对材料磁性能的贡献最大。从图 5(a)、(b)可以看出:样品 NF-15 中磁性成分 NiFe_2O_4 含量最高、结晶性能最好,因此其磁性能最佳;从图(7)可以看出样品 NF-180、NF-200 和 NF-10、NF-15、NF-20 的磁化状态可逆,其剩磁和矫顽力接近于零。这表明利用上述的溶剂热法制备的 NiFe_2O_4 纳米磁性材料在室温下具有超顺磁性^[13]。

3 结 论

本文利用溶剂热法一步制备 NiFe_2O_4 磁性纳米材料。通过对溶剂、溶剂热温度 and 时间的优化,制备出高 NiFe_2O_4 磁组分含量、超顺磁性的纳米材料。材料的磁性能与磁性组分 NiFe_2O_4 的含量、结晶性有关。

该法最为突出的优点是利用 EtOH 做溶剂,通过调控溶剂热温度和时间,使反应按照所设计的途径进行,省去了碱性沉淀剂的使用和高温晶化过程。因此,该制备过程简单,成本低,从源头消除了污染,且所得材料磁性能优良。

参考文献:

- [1] WU Jin-Mei(吴金梅), SU Gao-Xing(苏高星), ZHANG Bin(张斌), et al. *Acta Chim. Sinica* (化学学报), **2013**, **71**(4): 493-500
- [2] Zhong M, Fei B, Su B T, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, **52**:8230-8235
- [3] Patil J, Nadargi D, Gurav J, et al. *Mater. Lett.*, **2014**, **124**: 144-147
- [4] GONG Chun-Hong(龚春红), DU Chen-Qiang(杜陈强), ZHANG Yu(张玉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2009**, **25**(9):1569-1574
- [5] Wang X B, Zhu W F, Xu W, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2014**, **185**:1-6
- [6] HOU Xiang-Yu(侯相钰), HOU Chun-Yang(侯纯扬), FENG Jing(冯静), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2013**, **29**(4):855-860
- [7] Sivakumar P, Ramesh R, Ramanand A, et al. *Mater. Lett.*, **2012**, **66**:314-317
- [8] Sen P, De A. *Electrochim. Acta*, **2010**, **55**:4677-4684
- [9] Chu X F, Jiang D L, Zheng C M. *Sens. Actuators, B*, **2007**, **123**:793-797
- [10] Mahmoud M, Elshahawy A, Salah A, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2014**, **369**:55-61
- [11] Pintu S, Amitabha D. *Electrochim. Acta*, **2010**, **55**:4677-4684
- [12] Saensuk O, Phokha S, Bootchanont A, et al. *Ceram. Int.*, **2015**, **41**:8133-8141
- [13] ZHANG Xiu-Ling(张秀玲), SUN Dong-Feng(孙东峰), HAN Yi-Dan(韩一丹), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2011**, **27**(7):1373-1377