



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1454851 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 02

(21) 申请号 03110763. X

C01B 17/20(2006. 01)

(22) 申请日 2003. 04. 15

C22C 38/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

10/124, 078 2002. 04. 17 US

(73) 专利权人 国际商业机器公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 孙守恒

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 蔡胜有

(56) 对比文件

CN 1328065 A, 2001. 12. 26, 全文.

CN 1214716 A, 1999. 04. 21, 全文.

CN 1083024 A, 1994. 03. 02, 全文.

US 4855079 A, 1989. 08. 08, 全文.

US 4019994 A, 1977. 04. 26, 全文.

CN 85100736 A, 1986. 07. 30, 全文.

US 6086780 A, 2000. 07. 11, 全文.

审查员 刘会英

(51) Int. Cl.

C01G 49/02(2006. 01)

C01G 49/12(2006. 01)

C01B 13/14(2006. 01)

C01B 13/36(2006. 01)

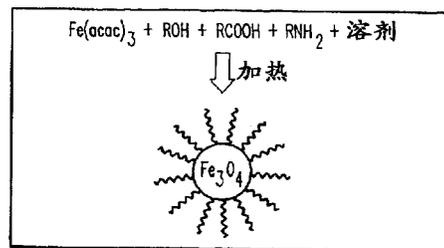
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 5 页

(54) 发明名称

磁铁矿纳米粒子的合成和形成铁基纳米材料的方法

(57) 摘要

描述了一种通过在有机溶剂中混合铁盐与醇、羧酸和胺并将该混合物加热到 200-360℃ 制备磁铁矿纳米粒子材料的方法和结构。通过改变铁盐与酸 / 胺的比例或者通过用更多的铁氧化物涂覆小的纳米粒子可以控制粒子的尺寸。利用本发明得到了尺寸在 2nm 到 20nm 范围内的具有窄尺寸分布的磁铁矿纳米粒子。本发明可以容易地延伸到其它的铁氧化物基纳米粒子材料, 包括 MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Co, Ni, Cu, Zn, Cr, Ti, Ba, Mg) 纳米材料和涂覆了铁氧化物的纳米粒子材料。通过在反应混合物中用硫醇代替乙醇, 本发明还可以实现硫化铁基纳米粒子材料的合成。可以将磁铁矿纳米粒子氧化为 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 或者可以将其还原为 bcc-Fe 纳米粒子, 还可以使用铁氧化物基材料制备二元铁基金属纳米粒子, 例如 CoFe、NiFe 和 FeCoSm<sub>x</sub>。



1. 一种制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子材料的方法,包括:  
在二辛醚中混合乙酰丙酮合铁(III)与1,2-十六烷二醇、油酸和油胺,以便形成混合物;  
或者  
在苯基醚中混合乙酰丙酮合铁(III)与1-十八醇、油酸和油胺,以便形成混合物;  
加热所述混合物至回流,其中所述加热是将所述混合物加热到200°C和360°C之间的温度;  
将所述混合物冷却到室温;  
从所述混合物中沉淀产物;和  
在溶剂中分散所述产物以便制备纳米晶体分散体。
2. 一种制备  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米粒子材料的方法,包括:  
在苯基醚中混合乙酰丙酮合铁(III)与乙酰丙酮合钴(II)、1-十八醇、油酸和油胺,以便形成混合物;  
加热所述混合物到回流,其中所述加热是将所述混合物加热到200°C和360°C之间的温度;  
将所述混合物冷却到室温;  
从所述混合物中沉淀产物;和  
在溶剂中分散所述产物以便形成纳米晶体分散体。
3. 一种制备涂覆了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的纳米粒子材料的方法,包括:  
在苯基醚中混合纳米粒子与乙酰丙酮合铁(III)、1-十八醇、油酸和油胺,以便形成混合物;  
加热所述混合物到回流,其中所述加热是将所述混合物加热到200°C和360°C之间的温度;  
将所述混合物冷却到室温;  
从所述混合物中沉淀产物;和  
在溶剂中分散所述产物以便形成纳米晶体分散体。
4. 如权利要求3所述的方法,其中所述纳米粒子选自金属氧化物、金属、二氧化硅和聚烃之一。
5. 一种制备硫化铁纳米粒子材料的方法,包括:  
在苯基醚中混合乙酰丙酮合铁(III)与1-十六烷硫醇、油酸和油胺,以便形成混合物;  
加热所述混合物到回流,其中所述加热是将所述混合物加热到200°C和360°C之间的温度;  
将所述混合物冷却到室温;  
从所述混合物中沉淀产物;和  
在溶剂中分散所述产物以便形成纳米晶体分散体。

## 磁铁矿纳米粒子的合成和形成铁基纳米材料的方法

### 技术领域

[0001] 本发明总的来说涉及纳米粒子的合成,更具体地说,涉及铁基纳米粒子、尤其是具有许多重要的技术应用的氧化铁、硫化铁纳米粒子材料的尺寸控制合成。

### 背景技术

[0002] 磁铁矿  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  是已经发现的具有许多重要应用的三种常见铁氧化物  $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中之一。市场上已知为“铁磁流体”的磁性铁氧化物纳米粒子分散体已经广泛用于例如真空容器的转轴密封、各种电子仪器的振动阻尼和航空电子技术、机器人技术、机床和驱动系统位置感知 [K. Raj, R. Moskowitz, J. Magn. Mag Mater., 85, 233 (1990).]。磁铁矿是半金属化材料。其黑色粒子分散体已经用于印刷,作为高质量的调色剂或油墨 [美国专利 4991191、美国专利 5648170 和美国专利 6083476, 这里引入作为参考]。磁铁矿分散体也用于制造液晶器件,包含彩色显示器、单色光开关和可调波长滤波器 [美国专利 3648269、美国专利 3972595、美国专利 5948321、美国专利 6086780 和美国专利 6103437, 这里引入作为参考]。作为具有高居里温度 (858K) 的半导体铁氧磁材料,磁铁矿在隧道器件制造中已经显示了巨大的潜能, [G. Gong, et al, Phys. Rev. B, 56, 5096 (1997). J. M. D. Coey, et al, Appl. Phys. Lett., 72, 734 (1998). X. Li, et al, J. Appl. Phys., 83, 7049 (1998). T. Kiyomura, et al, J. Appl. Phys., 88, 4768 (2000). R. G. C. Moore, et al, Physica E, 9, 253 (2001). S. Soeya, et al, Appl. Phys. Lett., 80, 823 (2002).]。磁铁矿纳米粒子在临床医学中的使用是诊断医学和药物传送中的重要领域。具有 10-20nm 尺寸的磁铁矿纳米粒子是超顺磁性的。这些粒子干扰外部均匀磁场,并且能够在活体内磁性定位,便于为医学诊断提供磁谐振成像 (MRI) [US6123920、US6048515、US6203777、US6207134, D. K. Kim, et al, J. Magn. Mater., 225, 256 (2001), 这里引入作为参考] 和为癌症治疗提供 AC 磁场感应激励 [US6165440 和 US6167313, A. Jordan, et al, J. Magn. Mag. Mater., 201, 413 (1999), 这里引入作为参考]。

[0003] 磁性铁氧化物流体的所有这些医学和技术上的应用需要磁性粒子的尺寸在单畴尺寸范围内,整个粒子尺寸分布窄以便粒子具有均匀的物理性能、生物分布、生物杀灭和衬度效果。例如,对于医学应用来说,平均粒子尺寸总的来说应在 2-15nm 的范围内,对于用作血液混合剂 (blood pool agent) 来说,包含任何涂覆材料的平均整个粒子尺寸最好小于 30nm。然而,制造具有理想的尺寸、可接受的尺寸分布而没有粒子聚集的粒子始终是一个问题。

[0004] 在现有技术中已经使用制备磁铁矿铁磁流体的两个通用方法。在第一方法中,通过在球磨机中用表面活性剂和载体溶剂长时间研磨磁铁矿制备磁性流体,如在美国专利 US3215572 和美国专利 US3917538 中所例举的,所述专利在这里引入作为参考。在第二方法中,通过将用油酸酯单层覆盖的共沉淀磁铁矿转移到非极性溶剂中,得到磁铁矿流体的稳定分散体。该方法的主要特征是通过在包含二价铁 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) 和三价铁 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) 离子的水溶液中的化学反应得到超精细磁性氧化物,并且实现水溶液中磁性粒子上表面活性剂的强烈吸

附,如美国专利 US4019994、US4855079 和 US6086780(引入上述专利作为参考)和其它公开文献 [Y. S. Kang, et al., Chem. Mater. 8, 2209(1996). C. -Y. Hong, et al., J. Appl. Phys. 81, 4275(1997). T. Fried, et al., Adv. Mater. 13, 1158(2001).] 所列举的。该方法不像研磨方法那样需要长的制备时间,并且适合磁性流体的批量生产。但是,它需要不断调整溶液的 PH 值以便确保粒子的形成和稳定。近来, [R. Vijayakumar, et al., Materials Sci. Eng. A286, 101(2000). G. B. Biddlecombe, et al., J. Mater. Chem., 11, 2937(2001).] 报导了来自 Fe(II) 盐的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的第三种声化学合成方法。所有这些技术的主要缺点是得到的磁性粒子的尺寸分布、这些粒子的成份和 / 或粒子之间的相互作用力的不均匀性。该工艺在向更小尺寸的磁铁矿纳米晶体方面进展非常有限。

## 发明内容

[0005] 本发明提供一种通过在有机溶剂中使铁盐和醇、羧酸及胺混合并将该混合物加热到 200-360°C 制备磁铁矿纳米粒子材料的方法。通过改变铁盐与酸 / 胺的比例或者通过用更多的铁氧化物涂覆小的纳米粒子可以控制粒子的尺寸。利用本发明得到了尺寸在 2nm 到 20nm 范围内的、具有窄的尺寸分布的磁铁矿纳米粒子。本发明可以容易地延伸到其它的铁氧化物基纳米粒子材料和涂覆了铁氧化物的纳米粒子材料,包括  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Ba}, \text{Mg}$ ) 和  $\text{MRFeO}_x$  ( $\text{R} =$  稀土金属) 纳米材料。通过在反应混合物中用硫醇代替醇,本发明还可以实现硫化铁基纳米粒子材料的合成。可以将磁铁矿纳米粒子氧化为  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  或  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 或者可以将磁铁矿纳米粒子还原为 bcc-Fe 纳米粒子,同时可以使用铁氧化物基材料来制备二元铁基金属纳米粒子,例如  $\text{CoFe}$ 、 $\text{NiFe}$  和  $\text{FeCoSm}_x$  纳米粒子。

[0006] 本发明的目的是提供一种合成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子材料的方法,该材料具有控制的粒子尺寸。本发明的第二目的是制备其它类型的铁氧化物纳米粒子材料,例如  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{RFeO}_3$  或  $\text{MRFeO}_x$  纳米粒子材料。本发明的第三目的是制备涂覆了铁氧化物的纳米粒子材料。本发明的第四目的是制备硫化铁和涂覆了硫化铁的纳米粒子材料,本发明的其它目的是制备金属纳米材料。

[0007] 为了利用本发明制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 在溶剂中将铁盐与烷基醇、脂族酸 (aliphatic acid) 和伯胺混合。在 200°C 至 360°C 的温度范围内加热该混合物。冷却后,从它们的分散体中沉淀出磁铁矿纳米粒子,并且再分散到溶剂中。通过调整铁与酸 / 胺的比例或者反应温度控制粒子尺寸。通过将小的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子添加到该混合物中并且加热进行回流,也可以得到大尺寸的粒子。将不同的金属盐添加到该混合物中将得到  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  纳米材料,同时将不同类型的纳米粒子添加到混合物中将生成涂覆了铁氧化物的芯 - 壳粒子材料。通过在混合物中用硫醇代替醇,可以制备硫化铁纳米材料和涂覆了硫化铁的芯 - 壳纳米材料。根据施加的反应温度的不同,使氧通过  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  材料将生成  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  或  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 而使包含氢气的气体通过  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子将生成 bcc-Fe 纳米粒子材料。

[0008] 本发明还特别提供以下技术方案:

[0009] (1) 一种制备铁氧化物纳米粒子材料的方法,包括:在有机溶剂中混合铁盐与醇、有机酸和有机胺,以便形成混合物;加热所述混合物;将所述混合物冷却到室温;从所述混合物中沉淀产物;和在溶剂中分散所述产物以便制备纳米晶体分散体。

[0010] (2) 如上述 (1) 的方法,其中所述加热包括将所述混合物加热到 200°C 和 360°C 之

间的温度。

[0011] (3) 如上述 (1) 的方法,其中所述铁盐包括  $\text{Fe}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  之一,其中  $\text{acac} = \text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ 。

[0012] (4) 如上述 (1) 的方法,其中所述醇包含一元醇和多元醇。

[0013] (5) 如上述 (1) 的方法,其中所述有机酸包括具有基本式为  $\text{RCOOH}$ 、 $\text{RSOH}$ 、 $\text{RPOH}$  的有机酸,R 表示烷基。

[0014] (6) 如上述 (1) 的方法,其中所述胺包括  $\text{RNH}_2$ 、 $\text{R}_2\text{NH}$  和  $\text{R}_3\text{N}$  之一,R 表示烷基。

[0015] (7) 如上述 (1) 的方法,其中所述溶剂包括  $\text{ROH}$ 、 $\text{R-O-R}$  和  $\text{R-N-R}$  之一,R 表示烷基。

[0016] (8) 如上述 (1) 的方法,其中所述分散体包括水、醇、丙酮、烷烃、芳香溶剂和含氯溶剂之一。

[0017] (9) 一种制备金属掺杂的铁氧化物纳米粒子材料的方法,包括:在有机溶剂中混合铁盐与金属盐、醇、有机酸和有机胺,以便形成混合物;加热所述混合物;将所述混合物冷却到室温;从所述混合物中沉淀产物;和在溶剂中分散所述产物以便形成纳米晶体分散体。

[0018] (10) 如上述 (9) 的方法,其中所述加热包括将所述混合物加热到  $200^\circ\text{C}$  和  $360^\circ\text{C}$  之间的温度。

[0019] (11) 如上述 (9) 的方法,其中所述金属盐包括下列化合物及其它们的衍生物之一: $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Co}_3(\text{柠檬酸根})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{草酸根})$ 、 $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{草酸根})$ 、 $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{草酸根})$ 、 $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Sm}(\text{OOCCH}_3)_3$ 、 $\text{Sm}(\text{acac})_3$ 、 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ,其中  $\text{acac} = \text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ 。

[0020] (12) 如上述 (9) 的方法,其中所述纳米粒子材料包括化学计量比的  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ 、非化学计量比的  $\text{MFe}_x\text{O}_y$ 、 $\text{FeMo}_x\text{O}_y$  和  $\text{CoSm}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ 。

[0021] (13) 一种制备涂覆了铁氧化物的纳米粒子材料的方法,包括:在有机溶剂中混合纳米粒子与铁盐、有机醇、有机酸和有机胺,以便形成混合物;加热所述混合物;将所述混合物冷却到室温;从所述混合物中沉淀产物;和在溶剂中分散所述产物以便形成纳米晶体分散体。

[0022] (14) 如上述 (13) 的方法,其中所述加热包括将所述混合物加热到  $200^\circ\text{C}$  和  $360^\circ\text{C}$  之间的温度。

[0023] (15) 如上述 (13) 的方法,其中所述纳米粒子包括金属氧化物、金属和聚合物之一。

[0024] (16) 如上述 (15) 的方法,其中所述金属氧化物包括 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Ba 和 Sm 之一的氧化物。

[0025] (17) 如上述 (15) 的方法,其中所述金属包括 Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Au、Pd 和 Pt 中之一。

[0026] (18) 如上述 (15) 的方法,其中所述聚合物包括二氧化硅和聚烃之一。

[0027] (19) 如上述 (13) 的方法,其中所述铁氧化物包括  $\text{FeO}_x$  和  $\text{MFe}_x\text{O}_y$  之一。

[0028] (20) 一种制备硫化铁纳米粒子材料的方法,包括:在有机溶剂中混合铁盐与有机硫醇、有机酸和有机胺,以便形成混合物;加热所述混合物;将所述混合物冷却到室温;从

所述混合物中沉淀产物；和在溶剂中分散所述产物以便形成纳米晶体分散体。

[0029] (21) 如上述 (20) 的方法,其中所述加热包括将所述混合物加热到 200°C 和 360°C 之间的温度。

[0030] (22) 如上述 (20) 的方法,其中所述硫醇包括来自基本式 RSH 的任何硫醇, R 表示烷基。

[0031] (23) 一种制备金属掺杂的硫化铁纳米粒子材料的方法,包括:在有机溶剂中混合铁盐与金属盐、有机硫醇、有机酸和有机胺,以便形成混合物;加热所述混合物;将所述混合物冷却到室温;从所述混合物中沉淀产物;和在溶剂中分散所述产物。

[0032] (24) 如上述 (23) 的方法,其中所述加热包括将所述混合物加热到 200°C 和 360°C 之间的温度。

[0033] (25) 如上述 (23) 的方法,其中所述金属盐包括下列化合物及其衍生物之一:  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 、 $\text{Mo}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2$  和  $\text{Co}(\text{acac})_2$ ,其中  $\text{acac} = \text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ 。

[0034] (26) 一种制备涂覆了硫化铁的纳米粒子材料的方法,包括:在有机溶剂中混合纳米粒子与金属盐、有机硫醇、有机酸和有机胺,以便形成混合物;加热所述混合物;将所述混合物冷却到室温;从所述混合物中沉淀产物;和在溶剂中分散所述产物以便形成纳米晶体分散体。

[0035] (27) 如上述 (26) 的方法,其中所述加热包括将所述混合物加热到 200°C 和 360°C 之间的温度。

[0036] (28) 一种制备  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米晶体材料的方法,包括:在有机溶剂中混合铁盐与醇、有机酸和有机胺,以便形成混合物;加热所述混合物;将所述混合物冷却到室温;从所述混合物中沉淀产物得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶体;和在 30°C 之上的温度下用氧化剂氧化  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶体。

[0037] (29) 如上述 (28) 的方法,其中所述温度在 200°C 和 500°C 之间。

[0038] (30) 如上述 (28) 的方法,其中所述氧化剂包括氧和过氧化物之一。

[0039] (31) 一种制备 Fe 基纳米晶体的方法,包括:在有机溶剂中混合铁盐、不存在或存在金属 M 的盐、醇、有机酸和有机胺,以便形成混合物;加热所述混合物;将所述混合物冷却到室温;从所述混合物中沉淀产物得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{MFeO}_x$  纳米晶体之一;和在高于 30°C 的温度下用还原剂还原  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{MFeO}_x$  纳米晶体之一。

[0040] (32) 如上述 (31) 的方法,其中所述温度在 250°C 和 500°C 之间。

[0041] (33) 如上述 (31) 的方法,其中所述 Fe 纳米晶体包括二元金属  $\text{FeM}$  和多元金属  $\text{CoFeSm}_x$ 、 $\text{CoFeMo}_x$  中之一,其中  $\text{M} = \text{Co}$  和  $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cr}$ 。

[0042] (34) 如上述 (31) 的方法,其中所述还原剂包括氢、金属氢化物和适于给出电子的物质中之一。

#### 附图说明

[0043] 通过下面参考附图对本发明最佳实施例的详细描述将更好地理解前面描述的和其它的目的、方面和优点,其中:

[0044] 图 1 是通过铁盐的还原 / 分解制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的一般性方案示意图;

[0045] 图 2 示出了由图 1 所示的方案制备的 6nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的 TEM 图像;

[0046] 图 3 示出了根据图 1 所示的方案通过用更多的铁氧化物涂覆 6nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子制

备的 8nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的 TEM 图像；

[0047] 图 4 示出了根据图 1 所示的方案通过用更多的铁氧化物涂覆 8nm $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子制备的 12nm $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的 TEM 图像；

[0048] 图 5A-5C 示出了根据图 1 所示的方案通过用更多的铁氧化物涂覆 12nm $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子制备的 16nm $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶体的三个 TEM 图像；图 5A 是 2D 纳米晶体集合体 (assembly) 的低分辨率图像；图 5B 是 3D 超晶格纳米晶体集合体 (assembly) 的低分辨率图像，和图 5C 是几个纳米晶体的高分辨率原子晶格图像；

[0049] 图 6 示出了 (A) 4nm、(B) 8nm、(C) 12nm 和 (D) 16nm $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶体集合体的 X 射线衍射图形。由它们的己烷分散体将样品淀积在玻璃衬底上。在  $\text{CoK}\alpha$  辐照 ( $\lambda = 1.788965\text{\AA}$ ) 下在西门子 D-500 衍射仪上收集衍射图形；

[0050] 图 7A 和 7B 示出了室温下 (例如,  $15^\circ\text{C}$  -  $30^\circ\text{C}$ )  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶体材料的磁滞回线, 图 7A 来自 4nm $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 图 7B 来自 8nm $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ；

[0051] 图 8 示出了硫化铁纳米晶体材料的 X 射线衍射图形；

[0052] 图 9 是示意图, 表明由  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子开始, 可以制备其它各种铁基纳米粒子材料；和

[0053] 图 10 示出了 (A) 16nm $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶体和 (B) 通过在  $250^\circ\text{C}$  下用  $\text{O}_2$  氧化 16nm $\text{Fe}_3\text{O}_4$  2 小时得到的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米晶体和 (C) 通过  $400^\circ\text{C}$  下和  $\text{Ar}+\text{H}_2(5\%)$  下还原  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  2 小时得到的 bcc-Fe 纳米晶体集合体的 X 射线衍射图形。

### 具体实施方式

[0054] 如上所述, 本发明的第一目的是提供一种用于合成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的方法, 该  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子具有控制的粒径和尺寸分布。如图 1 所示, 可以通过在醚溶剂中混合铁盐、醇、羧酸和胺并且加热该化合物进行回流制备铁氧化物纳米粒子材料。形成黑色溶液。冷却到室温 (例如  $15^\circ\text{C}$  -  $30^\circ\text{C}$ ) 之后, 用乙醇处理该化合物, 从溶液中沉淀出黑色的磁性材料。将该黑色产物在酸和胺存在的情况下溶解在己烷中, 用乙醇再沉淀。这样, 可以从纳米粒子产物中除去高沸点溶剂和其它的有机杂质, 得到纯的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子材料。将该材料分散到各种溶剂中以便得到黑棕色的溶液。TEM 分析表明粒子接近单分散。利用上述过程, 通过改变稳定剂 / 铁的比例或者提高反应温度, 可以制得具有 2nm-12nm 尺寸范围的磁铁矿纳米粒子。图 2 是根据图 1 制备且由其己烷分散体淀积在非晶碳表面上的 6nm $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶体的 TEM 图像。这种纳米晶体可以作为籽晶, 用于形成大的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶体。

[0055] 利用籽晶促进的生长还可以制备较大的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶体。将小的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶体即籽晶与图 1 所示的更多原料混合, 并且加热进行回流。通过控制小的纳米晶体籽晶的量, 可以形成各种尺寸的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶体。根据所用的小  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和铁盐混合物的相对重量, 该方法可以得到尺寸在 4nm-20nm 范围内的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子。例如, 混合和加热 62mg 的 8nm $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子与 2mmol 的铁盐、10mmol 的醇、2mmol 的羧酸和 2mmol 的胺, 形成 12nm $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子, 而混合和加热 15mg 的 8nm $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与相同量的铁盐和其它有机前体, 得到 16nm 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子。

[0056] 图 3-5C 是利用籽晶促进的生长方法制备的各种尺寸的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶体的 TEM 图像。与图 2 所示的磁铁矿纳米晶体相比, 这些图像表明籽晶促进的生长不仅生成了更大的

纳米晶体,还使纳米晶体的尺寸分布变窄,生成更均匀的纳米晶体材料,并且便于纳米晶体超晶格的形成,如图 5B 所示。通过单个纳米晶体的高分辨率 TEM 和一组纳米晶体的 X 射线衍射揭示出这些纳米晶体 (fcc 尖晶石结构) 的高质量晶体特性。在高分辨率 TEM 图像 (图 5C) 中清楚地看到与  $d(111) = 4.86$  埃的晶格常数对应的原子晶格。该 fcc 尖晶石结构的晶胞参数是 8.41 埃,与标准  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的参数一致。图 6 示出了由图 1 的图形 (A) 和籽晶促进的生长图形 (B-D) 制备的各种尺寸的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶体集合体的 X 射线衍射图形。由图 6 中 X 射线的宽化,可以从 Scherrer 公式评估平均粒径:

$$[0057] \quad L_{hkl} = K \lambda / \beta \cos \theta$$

[0058] 其中 L 是沿着密勒指数 (hkl) 方向的平均晶粒尺寸,  $\lambda$  是所用的 X 射线的波长, K 是 Scherrer 常数,并且其值大约为 0.9,  $\theta$  是布喇格角,  $\beta$  是弧度半高处的峰宽度。该计算确认了该粒子尺寸与通过对 TEM 图像进行统计分析确定的平均粒径匹配,表明每个粒子是单个的晶体。

[0059] 由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶体的小尺寸,因此在室温下它们是超顺磁性的。图 7A 和 7B 示出了室温下两种不同的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶体材料的磁滞回线。图 7A 来自 4nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶体,图 7B 来自 8nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶体。由于具有低的磁各向异性能量 (KV) 的小粒子的热扰动 (KT),可以看出较小的粒子 (4nm) 需要较强的磁场使它们排列。

[0060] 图 1 所示的方法可以容易地延伸到更复杂的纳米粒子材料例如  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  纳米粒子材料的合成。这包括在溶剂中将 M (或 R) 盐和铁盐与烷基醇、脂族酸 (aliphatic acid) 和伯胺混合,并加热该混合物进行回流。金属盐可来自任何以下的盐: Zn、Cu、Ni、Co、Mn、Cr、V、Ti、Mg、Ba 和稀土金属。而且,铁盐可以是下列任何盐:  $\text{Fe}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ , 其中  $\text{acac} = \text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ 。也可以以类似的方式制备一些非化学计量比的纳米材料例如  $\text{FeMo}_x\text{O}_y$ 、 $\text{CoSm}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ 。

[0061] 图 1 所示的相同方法还可以制备涂覆了铁氧化物的纳米粒子材料。例如,在溶剂中将铁盐和 FePt 纳米粒子与烷基醇、脂族酸和伯胺混合、然后加热该混合物进行回流将得到涂覆了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 FePt 纳米粒子。该工艺具有较高的一般性,并且可以应用到其它的涂覆铁氧化物的纳米粒子的合成,包括磁性的 Co、Ni、Fe、FePt 等和非磁性的 Au、Ag、Cu、Pt、Pd 等。

[0062] 用烷硫醇 (RSH) 代替  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  合成中的醇 (ROH) 得到硫化铁纳米材料。图 8 是合成的硫化铁纳米晶体材料的 X 射线衍射图形。它与磁黄铁矿  $\text{FeS}$  相匹配。与铁氧化物涂覆试验类似,通过在溶剂中将纳米粒子与铁盐、硫醇、羧酸和胺混合并且加热回流,也可以制备涂覆了硫化铁的纳米粒子。纳米粒子芯不仅包括磁性纳米粒子,而且包括非磁性纳米粒子。该工艺同样可以延伸到制备其它复杂的纳米材料,包含非化学计量比的  $\text{FeMoS}_x$  和  $\text{CoMoS}_x$  纳米材料。

[0063]  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  基纳米晶体材料可以用作其它铁氧化物纳米晶体材料和金属纳米晶体材料的起始材料。图 9 显示了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的各种转变的例子。例如,使氧通过  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶件集合体在  $250^\circ\text{C}$  得到  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米晶件集合体,在  $500^\circ\text{C}$  则得到  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米晶件集合体。在  $400^\circ\text{C}$  使还原气体 [ $\text{Ar}+\text{H}_2(5\%)$ ] 通过  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶件集合体得到 bcc-Fe 纳米晶件集合体。在图 10 中示出了上述转变,其中线 A 来自开始的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,线 B 来自在  $250^\circ\text{C}$ 、氧气下退火 2 小时的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,线 C 来自在  $400^\circ\text{C}$ 、 $\text{Ar}+\text{H}_2(5\%)$  下退火 2 小时的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。线 B 与众所周知的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

匹配,而线 C 相当于一般的 bcc-Fe。同样,也可以使用其它的氧化物纳米材料例如  $\text{CoFeO}_x$ 、 $\text{NiFeO}_x$  或  $\text{SmCoFeO}_x$  等纳米材料作为一些金属纳米材料  $\text{CoFe}$ 、 $\text{NiFe}$  或  $\text{SmCoFe}_x$  合成的起始材料。

[0064] 下面示出了本发明如何用于  $4\text{nmFe}_3\text{O}_4$  纳米晶体材料的一般合成。在玻璃容器中混合乙酰丙酮合铁(III) (706mg, 2mmol)、1,2-十六烷二醇 (2.58g, 10mmol)、油酸 (6mmol)、油胺 (6mmol) 和二辛醚 (20mL), 并加热回流 30 分钟。然后应移走加热源, 黑棕色的反应混合物冷却到室温。然后应添加乙醇。通过离心法沉淀并分离黑色产物。弃去黄棕色上层清液, 在存在油酸和油胺的情况下将黑色产物分散在己烷中。应通过离心法除去任何未溶解的沉淀。通过添加乙醇和离心沉淀出  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶体, 并且容易地将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶体再分散在烷烃溶剂、芳香族溶剂或含氯的溶剂中。通过改变稳定剂/铁盐的比例或反应温度, 以类似的方式可以制备直到 12nm 直径的各种尺寸的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

[0065] 下面说明了本发明如何用于  $16\text{nmFe}_3\text{O}_4$  纳米晶体材料的一般合成。在氮气下在玻璃容器中混合乙酰丙酮合铁(III) (706mg, 2mmol)、1-十八醇 (2.70g, 10mmol)、油酸 (2mmol)、油胺 (2mmol)、苯基醚 (20mL) 和分散在己烷中的  $8\text{nmFe}_3\text{O}_4$  纳米粒子 (15mg), 并搅拌和加热到  $100^\circ\text{C}$  以便除去己烷。然后应加热混合物回流 30 分钟。移走加热源, 黑棕色的反应混合物冷却到室温。然后应添加乙醇。通过离心法沉淀并分离黑色产物。弃去黄棕色上层清液, 并在存在油酸和油胺的情况下将黑色产物分散在己烷中。应通过离心法除去任何未溶解的沉淀。通过添加乙醇和离心沉淀出  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶体, 它们可以容易地再分散在烷烃溶剂、芳香族溶剂或含氯的溶剂中。可以使用这种籽晶促进的生长法来制备尺寸范围在 4nm 至 20nm 内的各种尺寸的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子材料。

[0066] 下面说明本发明如何用于  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米晶体材料的一般合成。在玻璃容器中混合乙酰丙酮合铁(III) (706mg, 2mmol)、乙酰丙酮合钴(II) (1mmol)、1-十八醇 (2.70g, 10mmol)、油酸 (2mmol)、油胺 (2mmol)、苯基醚 (20mL), 并加热回流 30 分钟。移走加热源, 使黑棕色的反应混合物冷却到室温。然后应添加乙醇。通过离心法沉淀并分离黑色产物。弃去黄棕色上层清液, 并在存在油酸和油胺的情况下将黑色产物分散在己烷中。应通过离心法除去任何未溶解的沉淀。通过添加乙醇和离心沉淀出  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米晶体, 它们可以容易地再分散在烷烃溶剂、芳香族溶剂或含氯的溶剂中。通过将钴盐改变为其它的金属盐, 可以制备各种  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  纳米晶体材料, 其中  $\text{M} = \text{Zn}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Mg}$  或  $\text{Ba}$ 。

[0067] 下面说明本发明如何用于制备涂覆了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的  $\text{FePt}$  纳米材料的一般工艺。在氮气下在玻璃容器中混合乙酰丙酮合铁(III) (706mg, 2mmol)、1-十八醇 (2.70g, 10mmol)、油酸 (2mmol)、油胺 (2mmol)、苯基醚 (20mL) 和分散在己烷中的  $4\text{nmFePt}$  纳米粒子, 搅拌并加热到  $100^\circ\text{C}$  以便除去己烷, 然后加热该化合物 30 分钟进行回流。移走加热源, 使黑棕色的反应混合物冷却到室温。然后应添加乙醇。通过离心法沉淀并分离黑色产物。弃去黄棕色上层清液, 在存在油酸和油胺的情况下将黑色产物分散在己烷中。应通过离心法除去任何未溶解的沉淀。通过添加乙醇和离心沉淀出纳米晶体, 它们可以容易地再分散在烷烃溶剂、芳香族溶剂或含氯的溶剂中。该工艺可以容易地延伸到其它类型的涂覆了铁氧化物的纳米材料, 这些涂覆了铁氧化物的纳米材料的芯包括磁性 ( $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ ) 和非磁性 ( $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Cu}$  或其它聚合物基粒子) 的纳米粒子。

[0068] 下面说明本发明如何用于硫化铁纳米晶体材料的一般合成。混合乙酰丙酮合

铁(III) (706mg, 2mmol)、1-十六烷硫醇 (6mmol)、油酸 (2mmol)、油胺 (2mmol) 和苯基醚 (20mL), 并加热 30 分钟进行回流。移走加热源, 使黑棕色的反应混合物冷却到室温。然后应添加乙醇。通过离心法沉淀并分离黑色产物。弃去黄棕色上层清液, 在存在油酸和油胺的情况下将黑色产物分散在己烷中。应通过离心法除去任何未溶解的沉淀。通过添加乙醇和离心沉淀出硫化铁纳米晶体。该工艺可以用来制备其它的金属硫化物例如硫化钴、硫化镍等以及涂覆了金属硫化物的纳米粒子材料。

[0069] 上面制备的铁氧化物和硫化铁基纳米粒子材料在例如铁磁流体、数据存储、传感器、医学成像、药品输送、催化作用和磁及光学器件等方面具有重要用途。

[0070] 因此, 如上所述, 本发明提供了一种方法, 通过在有机溶剂中混合铁盐与乙醇、羧酸和胺并且将混合物加热到 200-360°C 制备磁铁矿纳米粒子材料。可以通过改变铁盐与酸/胺的比例或者通过用更多的铁氧化物涂覆小的纳米粒子来控制粒子的尺寸。利用本发明得到了尺寸在 2nm 至 20nm 的具有窄的尺寸分布的磁铁矿纳米粒子。可以容易地将本发明延伸到其它的铁氧化物基纳米粒子材料, 包括  $MFe_2O_4$  ( $M = Co, Ni, Cu, Zn, Cr, Ti, Ba, Mg$ ) 纳米材料和涂覆了铁氧化物的纳米粒子材料。通过在反应混合物中用硫醇代替醇, 本发明还提供了硫化铁基纳米粒子材料的合成。磁铁矿纳米粒子可以氧化为  $\gamma-Fe_2O_3$  或  $\alpha-Fe_2O_3$ , 或者可以还原为 bcc-Fe 纳米粒子, 同时可以使用铁氧化物基材料来制备二元铁基金属纳米粒子, 例如 CoFe、NiFe 和  $FeCoSm_x$  纳米粒子。

[0071] 在按照最佳实施例已经描述了本发明的同时, 本领域技术人员应理解可以在上下文的精神和范围内修改以实施本发明。

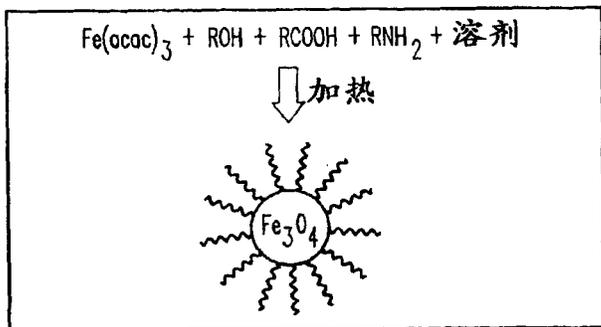


图 1

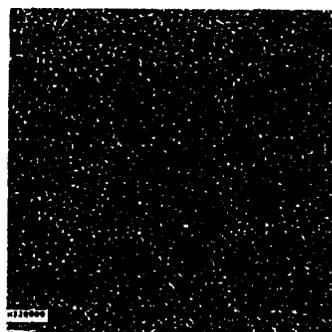


图 2

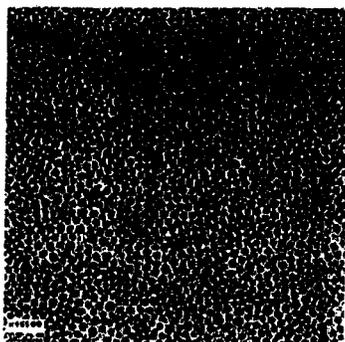


图 3

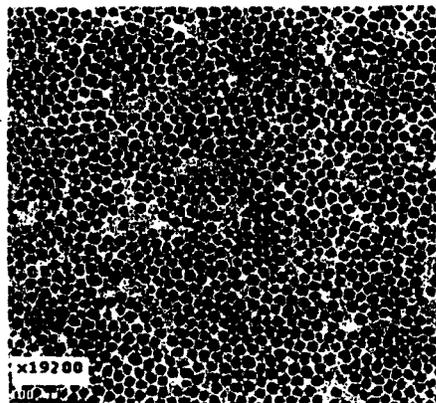


图 4

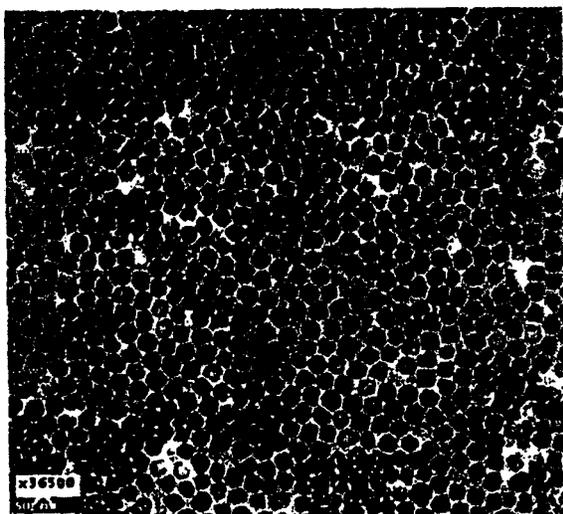


图 5A

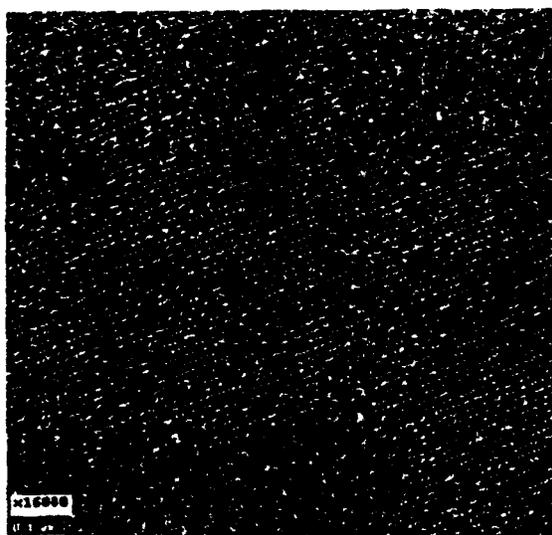


图 5B

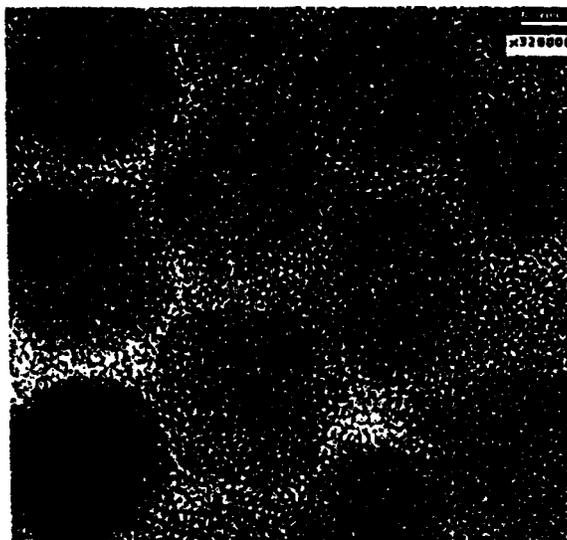


图 5C

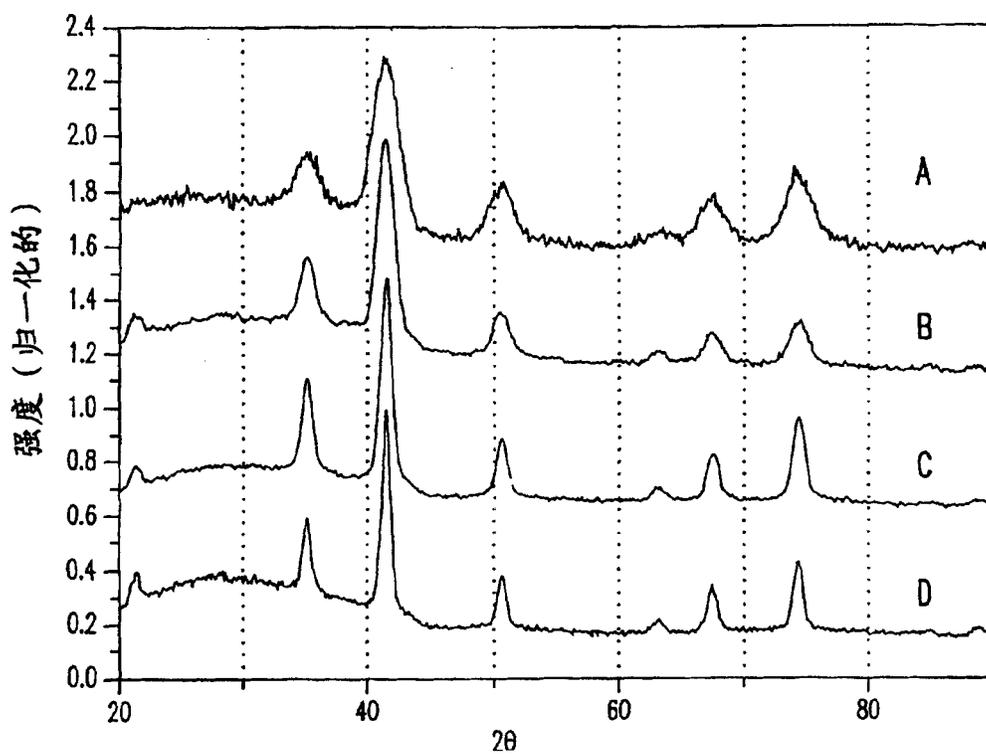


图 6

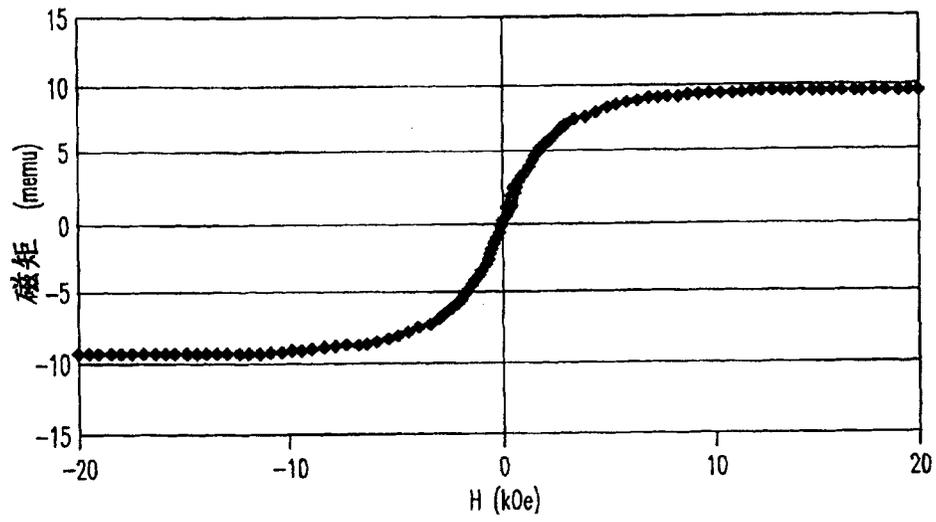


图 7A

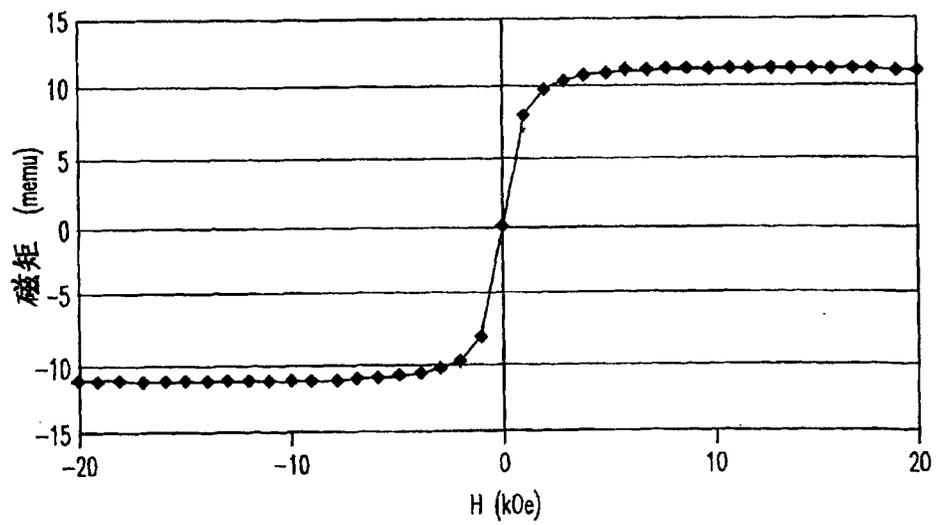


图 7B

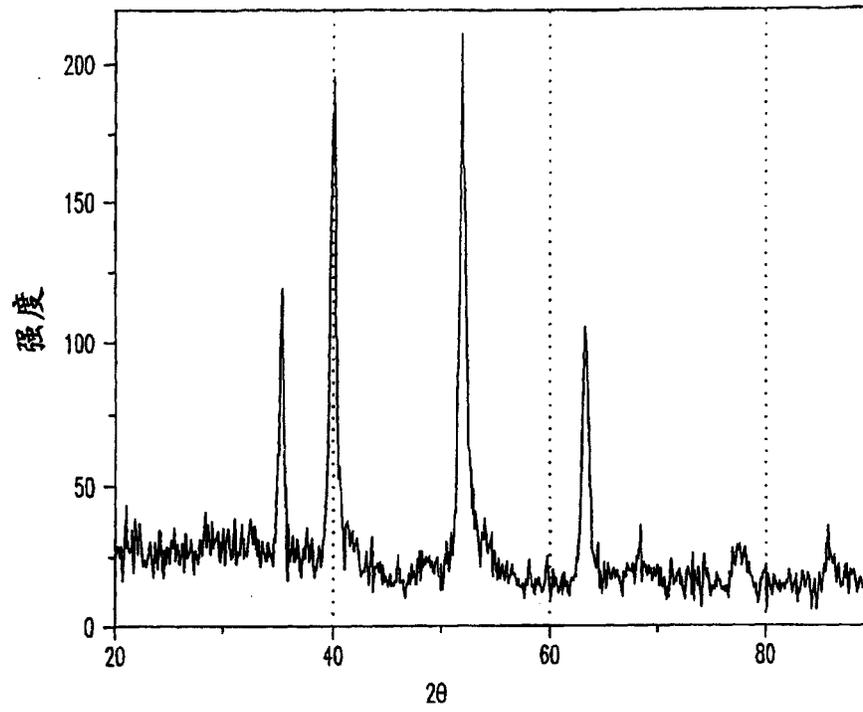


图 8

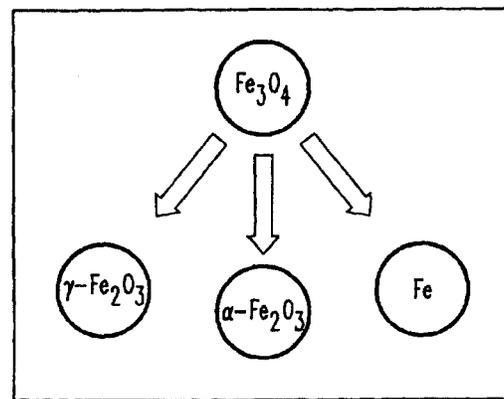


图 9

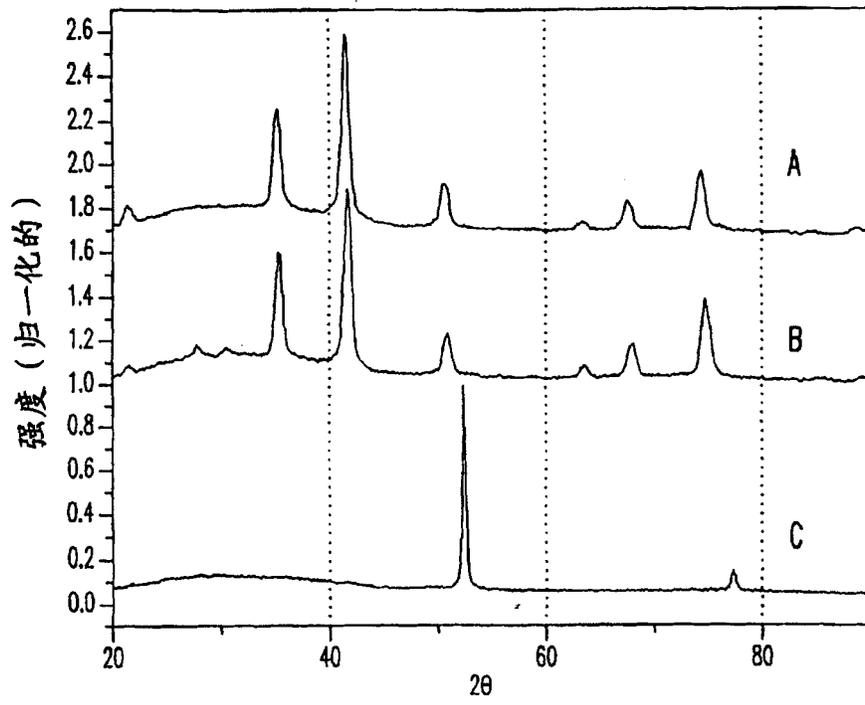


图 10