

# 高温高压方法合成碳包覆 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米棒 及其磁学性能\*

张嵩波 王方标 李发铭 温戈辉†

(吉林大学超硬材料国家重点实验室, 吉林 130012)

(2014年3月17日收到; 2014年3月31日收到修改稿)

采用高温高压 (HPHT) 方法, 以水热法制备的聚乙烯醇包覆 FeOOH 纳米棒为前驱体, 合成了碳包覆  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米棒. 通过使用多种表征方法, 研究了 HPHT 过程中合成温度对样品结构和形貌的影响, 并对样品的生长机理进行了探讨. 利用振动样品磁强计测量了样品的室温磁学性质. 实验结果表明, 反应温度为 400 °C, 压强为 1 GPa 条件下制备的碳包覆  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米棒具有较高的长径比 (直径约为 20 nm, 长度约为 150 nm), 矫顽力可达到 330 Oe (1 Oe = 79.5775 A/m). 该方法为制备具有核壳结构的一维纳米材料提供了新思路.

**关键词:** 碳包覆  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米棒, 高温高压, 磁性, 矫顽力

**PACS:** 81.07.-b, 75.75.-c, 75.47.Lx, 62.23.-c

**DOI:** 10.7498/aps.63.108101

## 1 引言

磁性纳米材料因其具有独特的磁性质, 在数据存储、生物医药、电磁波吸收及光催化等领域有着广泛的应用<sup>[1-5]</sup>. 目前,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米棒、纳米线、纳米管、纳米链等一维纳米结构由于具有较好的磁各向异性, 其制备方法及磁性研究成为人们关注的热点<sup>[6-11]</sup>. 但  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子由于具有较高的表面活性, 容易聚集, 且长期暴露在空气环境中易被腐蚀, 使其实际应用受到限制<sup>[12-14]</sup>. 因此, 进行适当的包覆可以提高  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子的分散性和稳定性.

目前, 对  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的包覆研究主要集中于核壳结构纳米球的制备. 例如: Yang 等<sup>[15]</sup> 采用微乳液聚合法制备了聚吡咯包覆  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米球. Li 等<sup>[16]</sup> 采用快速火焰高温分解法得到了  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 纳米球. 由于核壳结构  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的制备过程中, 对产物形貌的控制较难实现, 因此, 关

于合成一维核壳结构  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的研究报道相对较少. 传统的合成方法是首先合成 FeOOH 纳米棒, 再经过氢气还原和惰性气氛下的高温退火处理, 将其转化为  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米棒, 最终对其进行表面包覆<sup>[17]</sup>. 该方法合成过程复杂, 效率低, 而且容易引入杂质. 找到一种简单、高效的方法合成具有一维核壳结构的纳米材料一直是材料学的研究热点.

高温高压 (HPHT) 方法具有合成时间短、选择材料范围广、可有效抑制杂质引入反应过程等优点, 广泛应用于功能材料的制备<sup>[18]</sup>.

本文在 HPHT 条件下, 以水热法合成的聚乙烯醇包覆 FeOOH 纳米棒 (FeOOH@PVA) 作为前驱体, 成功制备了碳包覆  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米棒 ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C). 用 X 射线衍射 (XRD)、场发射扫描电镜 (FE-SEM)、透射电镜 (TEM)、高分辨透射电镜 (HRTEM)、热重分析 (TGA)、傅里叶红外光谱 (FT-IR) 对样品进行了表征, 用振动样品磁强计 (VSM) 测量了样品的室温铁磁性, 并探讨了样品的生长机理.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50972048) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhangSyihao789@163.com

## 2 实验

### 2.1 FeOOH@PVA 纳米棒的合成

将 0.6 g PVA 溶解到 35 mL 去离子水中, 混合均匀后, 加入 1 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{AR})$ , 室温下磁力搅拌 30 min, 得到前驱溶液. 将上述混合液转入 40 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热釜中密封, 并于 160 °C 下反应 12 h, 待反应釜自然冷却后, 离心分离得到沉淀, 用去离子水和无水乙醇 (AR) 洗涤至中性, 60 °C 干燥 5 h 后得到 FeOOH@PVA 纳米棒.

### 2.2 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @C 纳米棒的合成

实验中使用 FeOOH@PVA 纳米棒作为前驱体, 粉压成形后, 组装到高压腔体中, 采用国产六面顶铰链式压机在 HPHT 条件下合成  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @C 纳米棒. 实验组装如图 1 所示 [19,20]. 将组装块置于六面顶压机的压腔内, 先将腔内压强升至 1 GPa, 再将温度分别升至 300, 400 和 500 °C, 保持 30 min 后, 停止加热, 待压腔内温度降为室温后卸压, 得到不同温度下合成的样品.

### 2.3 样品的表征和磁性测量

采用 BrukerD 型 XRD 分析样品的结构. 用 JSM-6700 型 FE-SEM、JEM-2011 型 TEM 和 HR-TEM 观测样品的形貌. 使用 Perkin-Elmer2000 型 FT-IR 对样品进行光谱分析. 用 TGA 对样品进行热失重分析. 使用 Lakeshore 公司的 7410 型 VSM 测量了样品的室温铁磁性.

## 3 结果及讨论

### 3.1 FeOOH@PVA 纳米棒的结构和形貌表征

图 2(a) 和 (b) 分别给出水热法制备 FeOOH@PVA 纳米棒的 XRD 图谱和 TEM 图. 由 XRD 图谱可以看出制得样品为正交晶系  $\alpha\text{-FeOOH}$ , 它的晶格常数为  $a = 4.604 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.959 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.023 \text{ \AA}$  (JCPDS 81-464). 由图 2(b) TEM 可以看出, 纳米棒具有核壳结构, 纳米棒的内核与外壳具有明显的明暗对比. 因为 FeOOH 对电子的衍射强, 而 PVA 对电子的衍射弱, 所以深色的内核为

FeOOH, 而浅色的外壳为 PVA. FeOOH 内核的直径约为 20 nm, 长度约为 190 nm; PVA 壳层的厚度约为 5 nm.

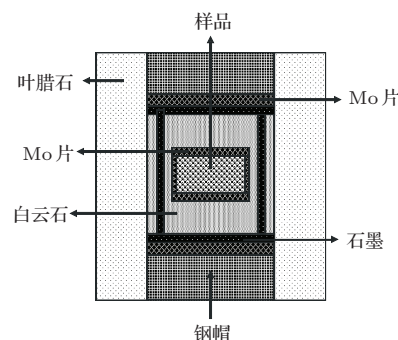


图 1 样品组装示意图

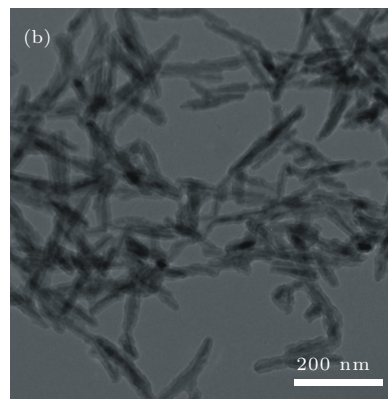
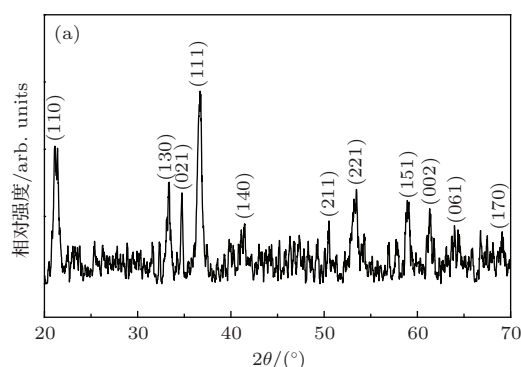


图 2 FeOOH@PVA 纳米棒的 XRD 图谱和 TEM 图 (a) XRD 图谱; (b) TEM 图

### 3.2 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @C 纳米棒的结构及形貌表征

图 3 给出压强为 1 GPa 条件下, 前驱体经过不同温度合成 30 min 后的 XRD 图谱. 由图 3 可知, 合成温度为 300 °C 时, XRD 曲线中存在 FeOOH 和  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  两种衍射峰, 峰值较弱; 合成温度为 400 和 500 °C 时, FeOOH 衍射峰完全消失, 形成了明显的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  衍射峰, 且随着温度的升高, 衍射峰强度

增大, 半峰宽减小, 晶粒尺寸变大.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的传统制备过程中, 需将  $\text{FeOOH}$  还原为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 再经过煅烧生成  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . 但 XRD 图谱中并没有发现  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的衍射峰. 这表明, HPHT 合成过程中,  $\text{FeOOH}$  可直接转变为  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 简化了反应步骤, 缩减了反应时间.

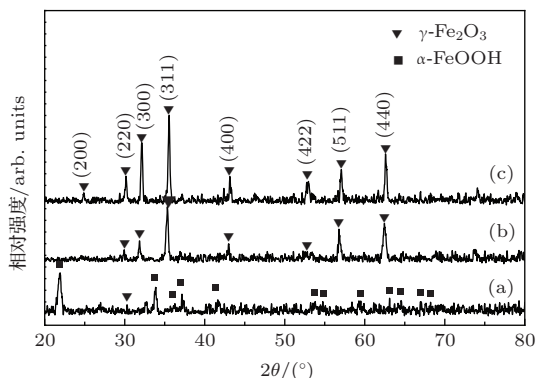


图3 不同温度下合成的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$  的 XRD 图谱 (a) 300 °C; (b) 400 °C; (c) 500 °C

由图4(a)和(b)可见, 反应温度为300和400 °C时, 合成样品的形貌均为棒状, 与前驱物

相比形貌变化不大; 反应温度升至500 °C时, 样品的形貌发生较大变化, 生长为较大的、无规则形状的颗粒, 见图4(c). 这说明在HPHT合成过程中, 反应温度对样品的生长有很大影响. 反应温度低于400 °C时, 样品的形貌与前驱物相比变化不大, 但反应不充分; 温度高于400 °C时, 前驱物的纳米棒状形貌被完全破坏, 样品中生成了较大的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒. 这是因为当反应温度过高时, 前驱物  $\text{FeOOH@PVA}$  纳米棒中的PVA壳层分解、碳化反应过于剧烈, 无法保持壳层形状, 形成非晶碳小颗粒; 而邻近的  $\text{FeOOH}$  核烧结长大, 形成  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  大颗粒. 因此, 最好的合成温度应为400 °C左右.

由样品的TEM (图5(a))可见, 反应温度为400 °C时, 样品具有较好的核壳结构,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$  纳米棒的长度约为150 nm, 直径约为20 nm. 为了进一步研究  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$  纳米棒的精细结构, 图5(b)给出了样品的HRTEM. 通过计算得出图中标出的两个晶面间距为0.485 nm, 对应于  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的(111)晶面.

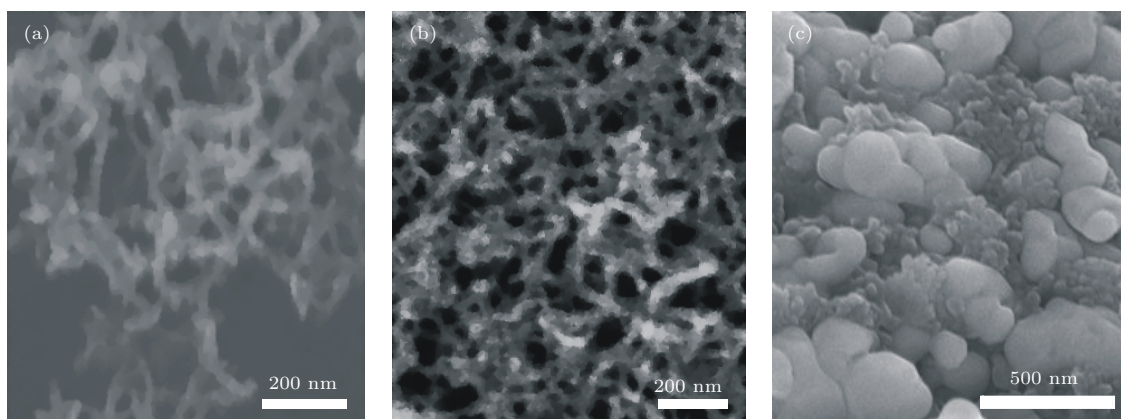


图4 不同温度下合成的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$  的 FE-SEM 图 (a) 300 °C; (b) 400 °C; (c) 500 °C

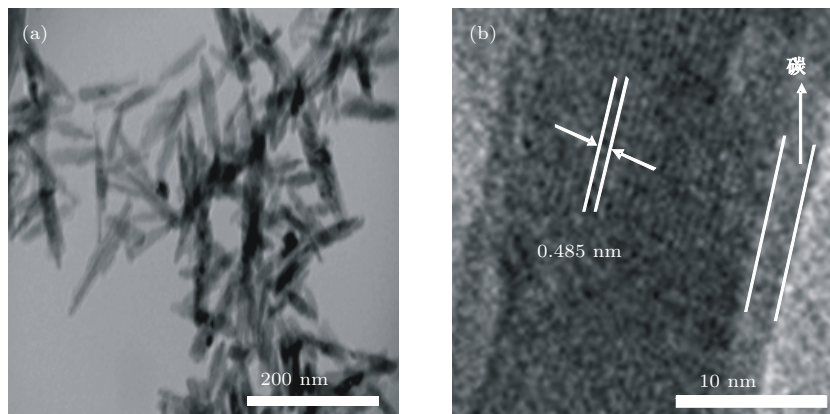


图5 温度为400 °C条件下合成样品的TEM图和HRTEM图 (a) TEM图; (b) HRTEM图

### 3.3 样品的热失重分析

图6对比了FeOOH@PVA与 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C纳米棒的热失重曲线. 当温度高于220 °C时, 曲线6(a)和(b)出现了明显的质量损失, 对应PVA分子链的分解和碳化过程[21]. 温度上升到330—600 °C之间, 样品的质量损失为粒子表面碳的热氧化分解. 由曲线6(c)和(d)可知, 样品的质量损失出现在350—600 °C, 对应碳的氧化分解, 这说明400和500 °C合成的 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C样品表面没有反应过程残余的PVA存在, 且具有更好的热稳定性.

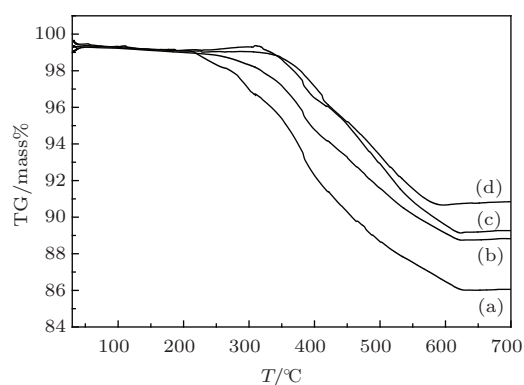


图6 样品的TG曲线 (a) FeOOH@PVA; (b) 300 °C合成的 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C; (c) 400 °C合成的 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C; (d) 500 °C合成的 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C

### 3.4 样品的FT-IR分析

由图7可以看出, 样品在861—571 cm<sup>-1</sup>出现的吸收峰对应于Fe—O键的伸缩振动[22]; 1705, 1453和1610 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰对应于C=O和C=C键的伸缩振动[23]; 曲线7(a)中, 3428和3170 cm<sup>-1</sup>处出现的两处较宽的吸收峰为PVA分子中的—OH振动峰[24], 曲线7(b)中出现在2918和2840 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰则是C—H键的振动峰[25]. FT-IR分析结果表明, 反应温度达到400 °C时, FeOOH@PVA能够完全转化为 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C, 而没有其他杂质. 这一结果与TG分析结果符合得很好.

### 3.5 生长机理探讨

图8为 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C样品的生长机理图. 一般认为溶液中固相的形成需经过新相的成核与生长[26]. 在PVA水溶液中, Fe<sup>3+</sup>离子受到PVA分子链上—OH基团的静电吸附作用, 附着在PVA分

子表面形成结晶点, 再与溶液中的OH<sup>-1</sup>反应生成Fe(OH)<sub>3</sub>晶核. 经过水热合成, Fe(OH)<sub>3</sub>晶核在PVA分子链上聚集生长, 形成FeOOH@PVA纳米棒. 溶液中不加入PVA的情况下, 水热合成得到的样品为 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米球. 因此, PVA的存在不仅阻碍了Fe(OH)<sub>3</sub>晶核向更加稳定的 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相转变, 同时起到了“软模板”的作用. FeOOH@PVA样品经过HPHT烧结, FeOOH转化为 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 表面的PVA分解、碳化, 形成碳包覆层. HPHT合成方法简单、高效地合成了具有核壳结构的 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C纳米棒.

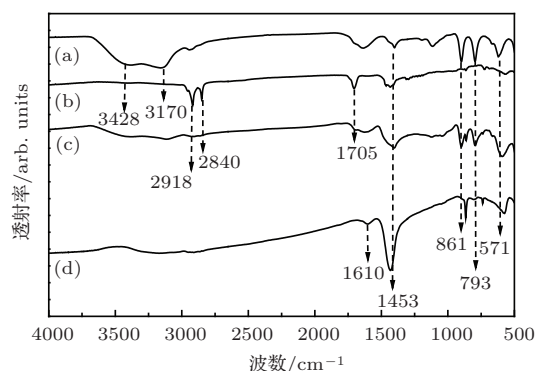


图7 样品的FT-IR曲线 (a) FeOOH@PVA; (b) 300 °C合成的 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C; (c) 400 °C合成的 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C; (d) 500 °C合成的 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C

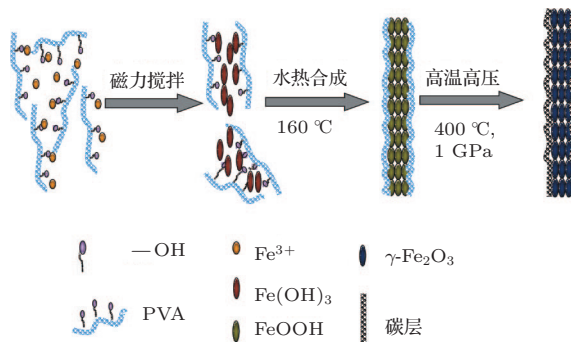


图8 样品的生长机理

### 3.6 样品的磁性研究

图9为室温下测得样品的磁滞回线. FeOOH@PVA样品表现为顺磁性质. 300, 400, 500 °C下HPHT合成的 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C纳米棒呈现铁磁性质, 饱和磁化强度 $M_S$ 分别约为7, 49和50 emu·g<sup>-1</sup> (1 emu/g = 1 A·m<sup>2</sup>/kg), 矫顽力 $H_c$ 分别约为310, 330和190 Oe (1 Oe = 79.5775 A/m). 300 °C下合成样品表现出较低的饱和磁化强度值, 这表明反应温度低, 内部存在顺磁性的FeOOH, 这个结果与前

面的分析结果相符合. 400 °C 下煅烧的样品具有较高的矫顽力, 结合样品的SEM和TEM可知, 通过增大磁性粒子的长径比, 可以提高磁性材料的矫顽力.

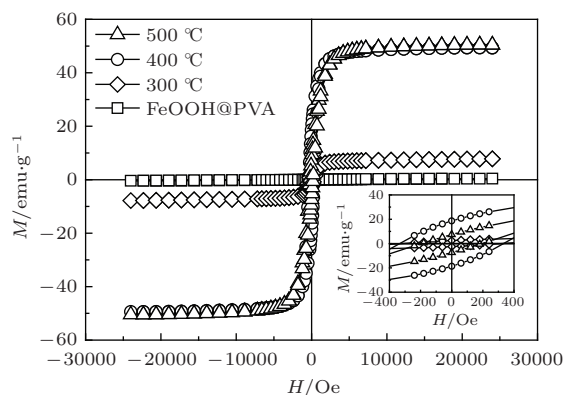


图9 样品的室温磁滞回线图, 插图为低场细节部分

## 4 结 论

利用水热方法, 以PVA为“软模板”合成了FeOOH@PVA纳米棒. 研究了以FeOOH@PVA纳米棒为前驱体, 利用HPHT方法合成 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C纳米棒过程中, 温度对样品形貌和结构的影响, 得到了最佳制备条件. 在该条件下, 即压强为1 GPa, 温度为400 °C时, 合成的 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C纳米棒长度为150 nm, 直径为20 nm, 室温矫顽力为330 Oe. 与传统合成方法相比, HPHT反应过程不易引入杂质, 反应时间短, 制备具有核壳结构的纳米材料具有独特的优势.

## 参考文献

[1] Fu X L, Wang Y, Li P G, Chen L M, Zhang H Y, Tu Q Y, Li L H, Tang W H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1693 (in Chinese) [符秀丽, 王懿, 李培刚, 陈雷明, 张海英, 涂青云, Li L H, 唐为华 2005 物理学报 **54** 1693]  
 [2] Li F S, Wang T, Wang Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3100 (in Chinese) [李发伸, 王涛, 王颖 2005 物理学报 **54** 3100]  
 [3] Fu W Y, Cao J, Li Y X, Yang H B 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 067505 (in Chinese) [付乌有, 曹静, 李伊苻, 杨海滨 2011 物理学报 **60** 067505]  
 [4] Yin J H, Pan L Q 2010 *Chin. Phys. B* **19** 57502

[5] Chen W B, Han M G, Deng L J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 017507 (in Chinese) [陈文兵, 韩满贵, 邓龙江 2011 物理学报 **60** 017507]  
 [6] Wu W, Xiao X H, Zhang S F, Zhou J, Fan L X, Ren F, Jiang C Z 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 16092  
 [7] Liu F, Zhu J H, Hou Y L, Gao S 2013 *Chin. Phys. B* **22** 107503  
 [8] Jiang G H, Jiang J S 2005 *J. Inorg. Mater.* **20** 1066 (in Chinese) [姜国华, 姜继森 2005 无机材料学报 **20** 1066]  
 [9] Rao P M, Zheng X L 2011 *Nano Lett.* **11** 2390  
 [10] Wang J H, Ma Y W, Watanabe K 2008 *Chem. Mater.* **20** 20  
 [11] Zhou S M, Zhang X T, Gong H C, Zhang B, Wu Z S, Du Z L, Wu S X 2008 *J. Phys.: Condens. Matter.* **20** 75217  
 [12] Santra S, Tapeç R, Theodoropoulou N, Dobson J, Hebard A, Tan W H 2001 *Langmuir* **17** 2900  
 [13] Kong H, Song J, Jang J 2010 *Chem. Commun.* **46** 6735  
 [14] Sun S N, Wei C, Zhu Z Z, Hou Y L, Venkatraman S S, Xu Z C 2014 *Chin. Phys. B* **23** 37503  
 [15] Yang X T, Xu L G, Choon N S, Chan S O H 2003 *Nanotechnology* **14** 624  
 [16] Li D, Teoh W Y, Woodward R C, Cashion J D, Selomulya C, Amal R 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 12040  
 [17] Gonsalves K E, Li H, Santiago P 2001 *J. Mater. Sci.* **36** 2461  
 [18] Chen J Y, Zheng H F, Zeng Y S 2000 *Sci. Technol. Rev.* **6** 13 (in Chinese) [陈晋阳, 郑海飞, 曾贻善 2000 科技导报 **6** 13]  
 [19] Li J J, Zhao X P, Tao Q, Huang X Q, Zhu P W, Cui T, Wang X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 026202 (in Chinese) [黎建军, 赵学坪, 陶强, 黄晓庆, 朱品文, 崔田, 王欣 2013 物理学报 **62** 026202]  
 [20] Qin J M, Wang H, Zeng F M, Li J L, Wan Y C, Liu J H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8910 (in Chinese) [秦杰明, 王皓, 曾繁明, 李建利, 万玉春, 刘景和 2010 物理学报 **59** 8910]  
 [21] Yang C C 2007 *J. Membrane Sci.* **288** 51  
 [22] Chaudhari N S, Warule S S, Muduli S, Kale B B, Jouen S, Lefez B, Hannoyer B, Ogale S B 2011 *Dalton Trans.* **40** 8003  
 [23] Wu P, Du N, Zhang H, Yu J X, Yang D R 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 3612  
 [24] Kim J H, Min B R, Lee K B, Won J, Kang Y S 2002 *Chem. Commun.* 2732  
 [25] Wang Y, Teng X W, Wang J S, Yang H 2003 *Nano Lett.* **3** 789  
 [26] Qi Y Y, Chen W, Mai L Q, Hu B, Dai Y 2007 *Chinese J. Inorg. Chem.* **23** 1895 (in Chinese) [祁琰媛, 陈文, 麦立强, 胡彬, 戴英 2007 无机化学学报 **23** 1895]

# HPHT synthesis and magnetic property of $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C core-shell nanorods\*

Zhang Song-Bo Wang Fang-Biao Li Fa-Ming Wen Ge-Hui<sup>†</sup>

(State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Jilin 130012, China)

( Received 17 March 2014; revised manuscript received 31 March 2014 )

## Abstract

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C core-shell nanorods with average diameter of 20 nm and length of 150 nm are synthesized by transforming FeOOH@PVA nanorods under the condition of high pressure and high temperature (HPHT). The FeOOH@PVA nanorods are prepared via a hydrothermal route. The best synthesis condition for transforming FeOOH@PVA core-shell nanorods into  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C nanorods is 400 °C under 1 GPa. Owing to high aspect ratios, the  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C nanorods present a high coercivity of 330 Oe (10 Oe = 79.5775 A/m). The possible mechanism for the synthesis of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C nanorods is also discussed. The HTHP method can provide a new way for preparing of one-dimensional core-shell nanostructures.

**Keywords:**  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C nanorods, high pressure and high temperature, magnetism, coercivity

**PACS:** 81.07.-b, 75.75.-c, 75.47.Lx, 62.23.-c

**DOI:** [10.7498/aps.63.108101](https://doi.org/10.7498/aps.63.108101)

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50972048).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [zhangSyihao789@163.com](mailto:zhangSyihao789@163.com)