

# Preparation and Character Investigation of Magnetic Alumina Nanospheres

Chenghu Liu, Xiaoyue Liu, Maosen Pang, Zhihao Feng, Changqing Miao, Qingtao Fu\*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Linyi University, Linyi Shandong  
Email: \*fqtmal@aliyun.com

Received: Mar. 25<sup>th</sup>, 2019; accepted: Apr. 9<sup>th</sup>, 2019; published: Apr. 16<sup>th</sup>, 2019

---

## Abstract

Well-structured nanospheres with a magnetic core/alumina shell (MFeCA) structure were obtained by self-assembly of stearic acid/alumina species complex in 1-propanol system. The thickness of alumina uniform shell is around 30 nm. The surface area, pore volume and average pore size of the sample are 140 m<sup>2</sup>/g, 0.22 cm<sup>3</sup>/g and 5.2 nm, respectively. The saturation magnetization values of the sample are as high as 50.2 emu/g.

## Keywords

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sol-Gel Method, Self-Assembly, Magnetic Nanospheres

---

## 磁性纳米氧化铝球的合成及性能研究

刘澄虎, 刘晓月, 庞茂森, 冯志浩, 苗长青, 付庆涛\*

临沂大学化学化工学院, 山东 临沂  
Email: \*fqtmal@aliyun.com

收稿日期: 2019年3月25日; 录用日期: 2019年4月9日; 发布日期: 2019年4月16日

---

## 摘要

本文以 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>核, 硬脂酸为模板剂, 通过异丙醇铝水解, 缩聚过程以及模板剂自组装合成了一种新型均一核壳结构氧化铁/氧化铝纳米球, 然后通过H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>还原得到磁性氧化铝球。该纳米球具有均一壳层, 厚度为30 nm, 比表面积为140 m<sup>2</sup>/g, 孔容为0.22 cm<sup>3</sup>/g, 比饱和磁化强度为50.2 emu/g。

---

\*通讯作者。

文章引用: 刘澄虎, 刘晓月, 庞茂森, 冯志浩, 苗长青, 付庆涛. 磁性纳米氧化铝球的合成及性能研究[J]. 化学工程与技术, 2019, 9(3): 153-159. DOI: 10.12677/hjct.2019.93022

## 关键词

$\alpha$ -氧化铁, 溶胶-凝胶法, 自组装, 磁性氧化铝纳米球

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

核壳结构微球在许多研究领域有广阔的应用前景。特别是氧化铝的磁性微球, 可作为磁稳定床开发新工艺的载体, 具有良好的应用前景。一些研究人员制备了磁性氧化铝复合微球, 微球具有均匀的磁响应性, 具有良好的物理和机械强度[1]-[9]。研究表明, 油柱法制备的以镍铁尖晶石氧化物为核, 氧化铝为壳的磁性载体或磁性催化剂, 可以满足磁稳定床层的要求。将改进的  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{FeO}_4$  作为磁核, 通过异丙醇铝水解合成高磁性氧化铝纳米球。另外有报道以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为核, 通过异丙醇铝水解合成的磁性纳米氧化铝球, 并应用于蛋白质的磷-酪蛋白和卵清蛋白的蛋白质混合物中磷的富集[10]。

本文试图制备一种磁性球形氧化铝载体应用到磁稳定床中进行加氢的研究。以  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子为磁核, 通过溶胶-凝胶法合成  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  之后,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米氧化铝球通过在  $\text{H}_2(4 \text{ vol}\%)/\text{N}_2$  的混合气体的还原后得到纳米磁性氧化铝微球。

## 2. 实验

### 2.1. 实验药品

去离子水, 无水乙醇, 异丙醇铝, 氢氧化钠,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 正丙醇, 月桂酸, 所有试剂都是分析纯的。

### 2.2. 磁性核壳纳米氧化铝球的制备

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  复合材料的制备: 0.1 g  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (100~200 nm) 超声分散在正丙醇(100 mL), 加入 0.112 g 去离子水和 0.096 g 硬脂酸混合溶液中, 再加入异丙醇铝 0.2 g 在 70°C 剧烈搅拌下 6 小时的混合溶液, 产品通过离心分离, 水洗涤, 再无水乙醇洗涤, 室温下干燥, 得到  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$  的中间产物。最后, 该空气气氛中的中间产物在 673 K 焙烧 6 h 去除模板剂硬脂酸, 然后  $\text{H}_2(4 \text{ vol}\%)/\text{N}_2$  气氛 673 K 下焙烧 3 小时, 最终得到磁性纳米氧化铝纳米球。

### 2.3. 材料表征

样品晶相分析在荷兰帕纳科(Panalytical)公司 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪上进行。材料的比表面积、孔容和孔径分析在定量分析(Micromeritics) ASAP 2010 型吸附仪上进行。材料的形貌分析在日本日立公司 S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜上进行。材料的 TEM 分析在日本电子 JEM-2100UHR 型透射电镜上进行。磁性分析在美国 Lakeshore7407 仪器上进行。

## 3. 结果与讨论

为了合成磁性纳米氧化铝球, 首先以纳米  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  为核, 硬脂酸与异丙醇铝分别作为阴离子模板剂及前驱体, 采用溶胶-凝胶法合成  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  纳米球, 接着  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  纳米球进一步还原处理后获得磁性纳米氧化铝球。图 1 所示的为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  在扫描电镜(SEM)分析的氧化铝纳米材料的合成。从图 1 显示,

材料是表面光滑，圆整度较好的球形颗粒，直径大部分在 150~200 nm。用透射电子显微镜(TEM)分析(见图 2)可知：图 2 表明该纳米球具有典型的核壳结构。黑色核为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，外面包覆的浅色物质为氧化铝前驱体壳层，厚度在 30~50 nm；而且，包覆层比较完整、均匀、致密，没有破裂和缺陷。通过电子(EDX)能量衍射谱分析(见图 2) (b)，证实该材料含有铁(Fe)，铝(Al)，氧(O)和碳(C)等元素，证明了壳体为氧化铝前驱体层。元素分析表明，Al/Fe 的质量比是 0.36，这和相应的合成理论值相近。结果表明，该方法可用于合成  $\alpha$ -氧化铁 - 氧化铝核壳结构纳米材料。

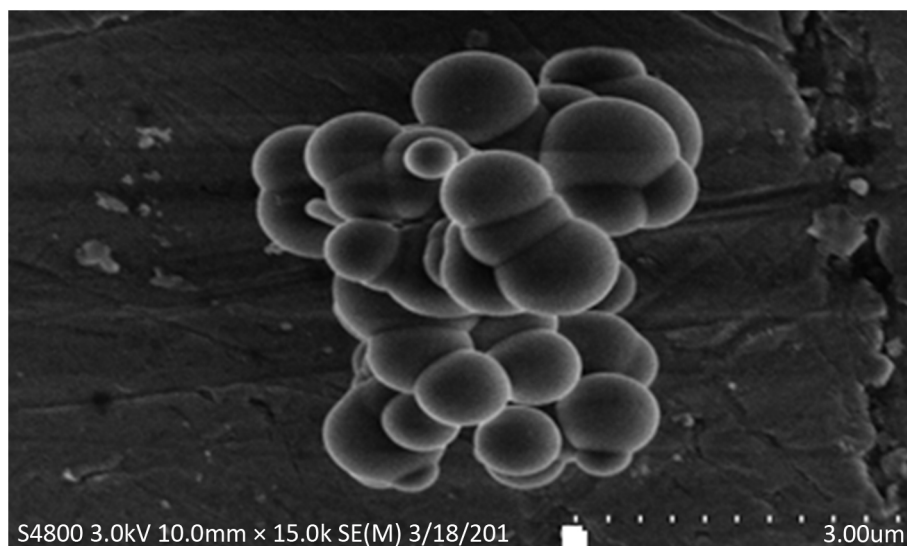


Figure 1. SEM image of hematite core/alumina precursor shell nanospheres

图 1. 氧化铁-氧化铝前驱体纳米球的扫描电镜照片

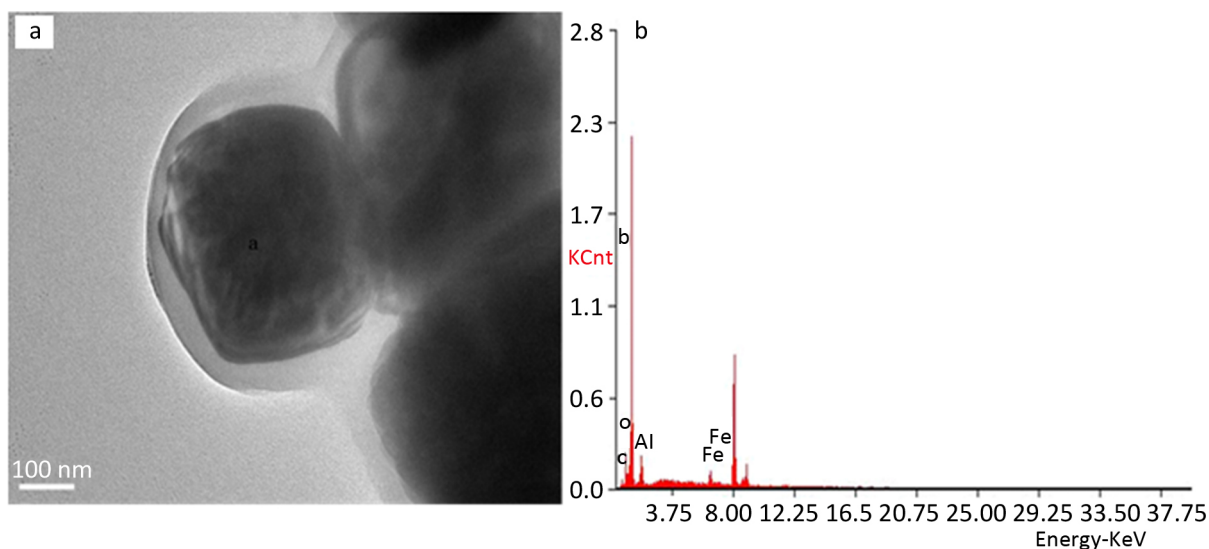


Figure 2. TEM image and EDX of hematite core/alumina precursor shell nanospheres; (a) TEM image; (b) EDX

图 2.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  前驱体纳米球的电子衍射能谱; (a) 透射电镜; (b) 光电子能谱

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米球的 X 射线粉末衍射分析(XRD 方法)的衍射图如图 3。特征衍射峰对应的衍射角是分别是  $24.2^\circ$  与  $33.2^\circ$ ， $35.7^\circ$  与  $49.5^\circ$ ， $57.6^\circ$  与  $54.1^\circ$ ， $62.5^\circ$  与  $64.1^\circ$ ，与之对应的衍射晶面分别为(012)，(104)，(110)，(113)，(024)，(116)，(018)，(214)和(300)，相应的晶体和表面间距为 0.369 nm、0.270 nm、0.252 nm、

0.221 nm、0.185 nm、0.170 nm、0.160 nm、0.149 nm，为纳米  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的晶相峰。这个中间产物的衍射峰和  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的大体相似，衍射峰尖锐，没有杂质峰，这个结果显示说明  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  没反应生成新的晶相。

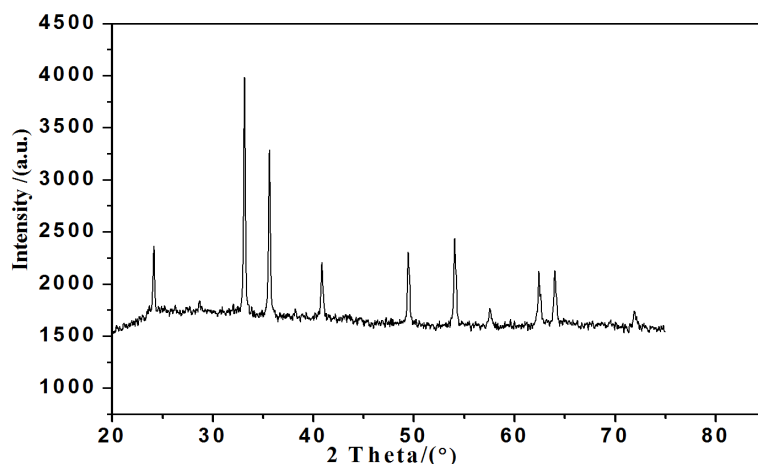


Figure 3. XRD pattern of hematite core/alumina precursor shell nanospheres  
图3. 磁性氧化铝球前躯体的 XRD 谱图

为了下一步制备氧化铝纳米磁球，合成  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -氧化铝纳米球在  $400^\circ\text{C}$ 、 $\text{H}_2(4 \text{ vol}\%)/\text{N}_2$  混合气体气氛中进行还原处理，处理后得到的磁性材料的氮气低温吸附-脱附曲线和孔径分布曲线如图 4 和图 5 所示。由图 4 可知，磁性纳米氧化铝球吸附-脱附曲线为 II 型，而明显的滞后环是由 H1 和 H3 型叠加形成的，这表明它的孔结构为管状和平行狭缝毛细管状孔。其孔道可能是焙烧气体逸出和氧化铝纳米晶体堆积形成。低温  $\text{N}_2$  吸附分析(BET 方法)测得的比表面积  $140 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容是  $0.22 \text{ m}^3/\text{g}$ 。由图 5 我们可以知道，孔径分布窄，这说明有大量的介孔和少许微孔。

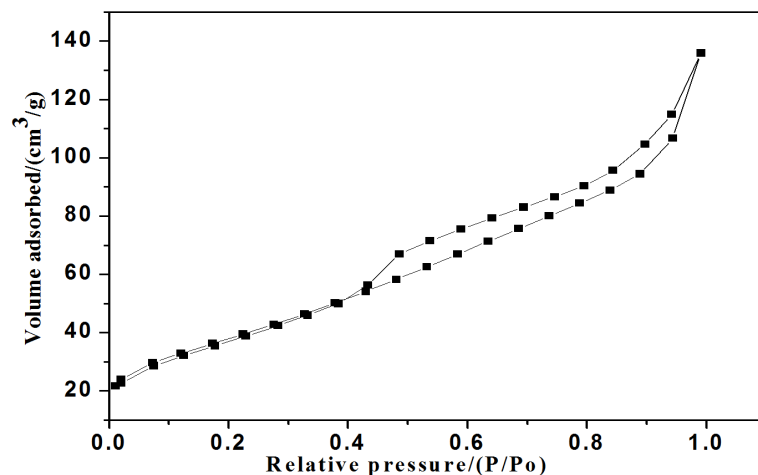
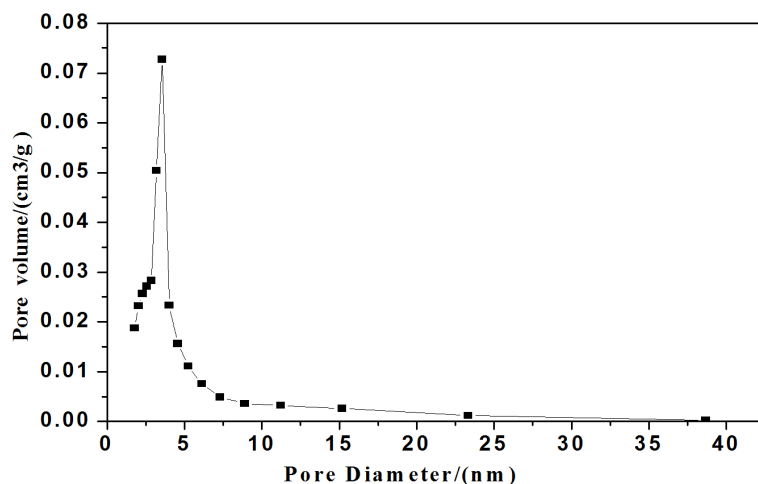
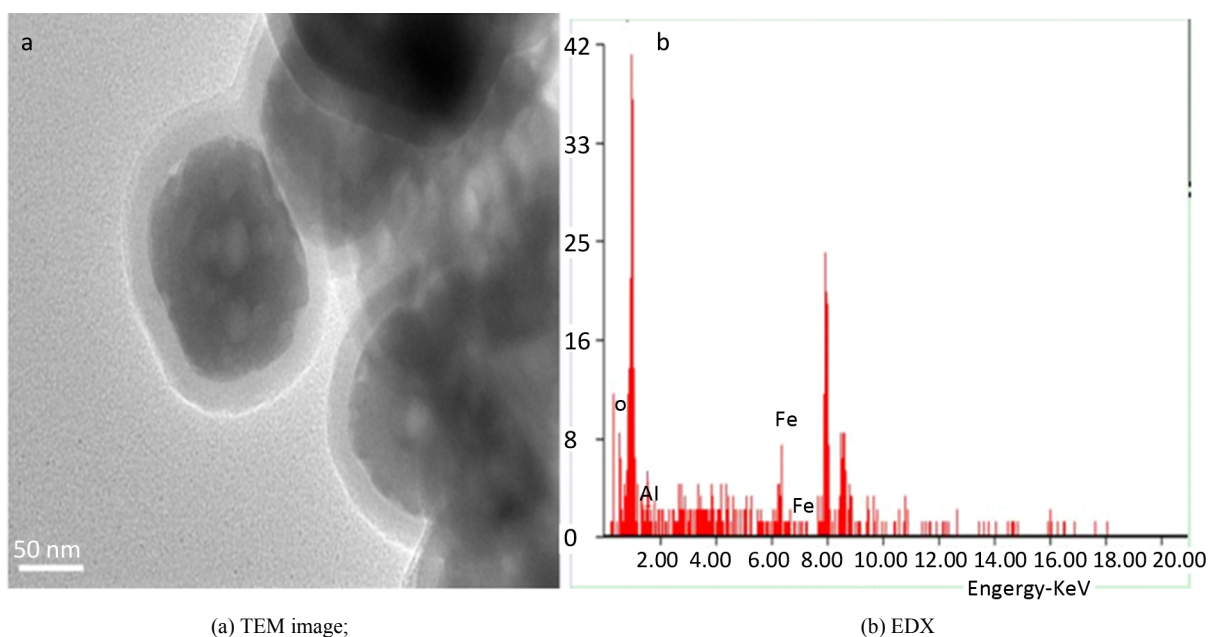


Figure 4.  $\text{N}_2$  adsorption isotherms of magnetic core/alumina shell nanospheres  
图4. 磁性氧化铝球的吸脱附曲线

为了比较磁性氧化铝球前后形态差异，进行了透射电子显微镜分析(SEM 方法)表征，其结果图 6 所示。透射电子显微镜(SEM 方法)图像如图 6(a)所示，颜色浅一些的磁核有些破裂，而颜色较浅的氧化铝壳保持不变。如图 6(b)所示，核壳纳米球含铁、铝和氧元素，进一步证明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  壳表面是由氧化铝层形成。元素分析表明 Al/Fe 的质量比为 0.34。



**Figure 5.** Pore size distributions for magnetic core/alumina shell nanospheres  
**图 5.** 磁性氧化铝球的孔径分布曲线



**Figure 6.** TEM image and EDX of magnetic core/alumina shell nanospheres

**图 6.** 磁性氧化铝球的透射电镜图和电子衍射能谱

原产物的组成可以根据还原温度或者时间来控制[8], 还原产物 XRD 谱图与四氧化三铁的标准谱图一致, 呈现出四氧化三铁的特征衍射峰, 这说明  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  核已经被还原成四氧化三铁。还原后得到的产物可以根据温度和时间控制, 还原温度和还原时间对还原后得到的产物的 X 射线粉末衍射分析(XRD 方法)的谱图 7 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的标准光谱一致, 表明是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的特征衍射峰, 这个结果说明  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  还原成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的特征峰对应的衍射角为  $30.2^\circ$ ,  $35.5^\circ$ ,  $43.1^\circ$ ,  $53.5^\circ$ ,  $57^\circ$  和  $62.7^\circ$ , 对应的晶面分别是(220), (311), (400), (422), (511), (440), 对应晶面间距分别为 0.30 nm 和 0.253 nm, 0.210 nm, 0.171 nm, 0.161 nm 和 0.150 nm。另外, 谱图中没有出现氧化铝的峰, 这一点与文献的结论类似[11]。

在美国 lakeshore7407 仪器的磁场进行分析。磁化曲线如图 8 所示, 该微球具有顺磁性, 表明它在磁场内具有强的磁响应性。因此该磁性微球可以把产物从混合溶液中分离出来。磁性纳米氧化铝球比饱和

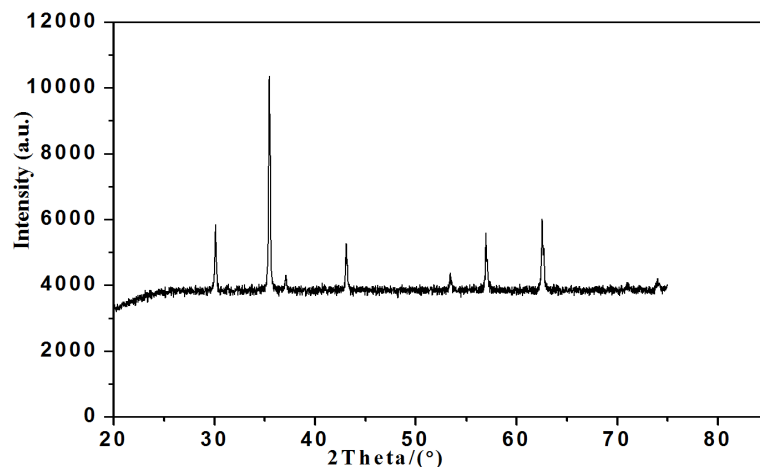


Figure 7. XRD pattern of magnetic core/alumina shell nanospheres

图 7. 磁性氧化铝纳米球的 XRD 衍射谱图

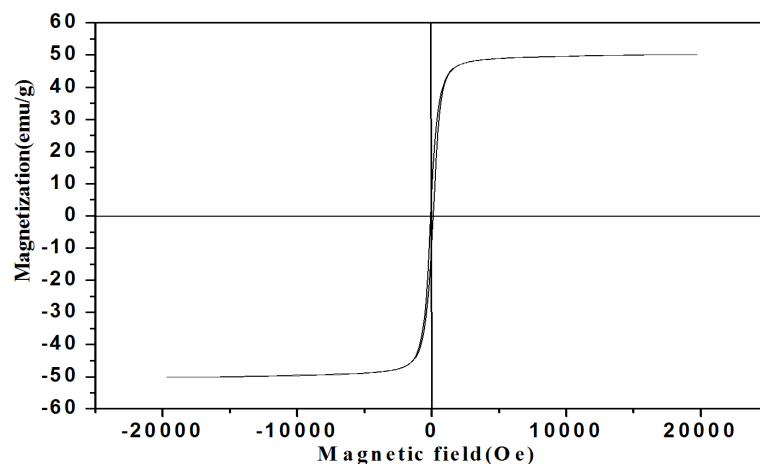


Figure 8. Magnetization hysteresis loops of magnetic core/alumina shell nanospheres

图 8. 磁性氧化铝纳米球的磁滞回线

磁化强度为 50.2 emu/g，其磁化强度可以通过控制还原温度和还原时间进行调整。

#### 4. 结论

本文探索了以  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  为核通过异丙醇铝水解、自组装制备磁性纳米氧化铝球的方法，并对所合成的纳米材料进行了表征，主要结论如下：以  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  为核，硬脂酸为模板剂，借助异丙醇铝水解、缩聚以及模板剂自组装合成了一种新型、均一磁性核壳氧化铝纳米球。该材料具有均匀的壳层，厚度为 30 nm，较大的比表面积  $140\text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容为  $0.22\text{ cm}^3/\text{g}$ ，比饱和磁化强度为 50.2 emu/g。

#### 基金项目

本论文获得 2018 年临沂大学大学生创新创业训练计划项目(201810452034)与山东省大学生科研项目(18SR071)大力支持，以及省自然科学基金(ZR2015BL023)的支持。我们感谢这些基金项目的大力支持。

#### 参考文献

[1] Chan, Y., Zimmer, J.P., Stroh, M., Steckel, J.S., Jain, R.K. and Bawendi, M.G. (2004) Incorporation of Luminescent



- Nanocrystals into Monodisperse Core-Shell Silica Microspheres. *Advanced Materials*, **16**, 2092-2097. <https://doi.org/10.1002/adma.200400237>
- [2] Breen, M.L., Dinsmore A.D., Pink, R.H., Qadri, S.B. and Ratn, B.R. (2001) Sonochemically Produced Zn S-Coated Polystyrene Core-Shell Particles for Use in Photonic Crystals. *Langmuir*, **17**, 903-907. <https://doi.org/10.1021/la0011578>
- [3] Deng, Y.H., Yang, W.L., Wang, C.C. and Fu, S.K. (2003) A Novel Approach for Preparation of Thermoresponsive Polymer Magnetic Microspheres with Core-Shell Structure. *Advanced Materials*, **15**, 1729-1732. <https://doi.org/10.1002/adma.200305459>
- [4] Von, werne, T. and Patten, T.E. (1999) Preparation of Structurally Well-Defined Polymer-Nanoparticle Hybrids with Controlled/Living Radical Polymerizations. *Journal of American Chemical Society*, **121**, 7409-7410. <https://doi.org/10.1021/ja991108l>
- [5] Salgueirino-Maceira, V., Correa-Duarte, M.A., Spasova M., Liz-Marzán, L.M. and Farle, M. (2006) Composite Silica Spheres with Magnetic and Luminescent Functionalities. *Advanced Functional Materials*, **16**, 509-514. <https://doi.org/10.1002/adfm.200500565>
- [6] Caruso, F., Susha, A.S., Giersig, M. and Möhwald, H. (1999) Magnetic Core-Shell Particles: Preparation of Magnetite Multilayers on Polymer Latex Microspheres. *Advanced Materials*, **11**, 950-953. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199908\)11:11<950::AID-ADMA950>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199908)11:11<950::AID-ADMA950>3.0.CO;2-T)
- [7] Cheng, B., Zhao, L., Yu, J.G. and Zhao, X.J. (2008) Facile Fabrication of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Microspheres with a Simple Electrostatic Attraction Strategy. *Materials Research Bulletin*, **43**, 714-722. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.03.027>
- [8] Zhao, W.R., Gu, J.L., Zhang, L.X., Chen, H.R. and Shi, J.L. (2005) Fabrication of Uniform Magnetic Nanocomposite Spheres with a Magnetic Core/Mesoporous Silica Shell Structure. *Journal of American Chemical Society*, **127**, 8916-8917. <https://doi.org/10.1021/ja051113r>
- [9] Deng, Y.H., Qi, D.W., Deng, C.H., Zhang, X.M. and Zhao, D.Y. (2008) Superparamagnetic High-Magnetization Microspheres with an Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> Core and Perpendicularly Aligned Mesoporous SiO<sub>2</sub> Shell for Removal of Microcystins. *Journal of American Chemical Society*, **130**, 28-29. <https://doi.org/10.1021/ja0777584>
- [10] Feng, J.T., Lin, Y.J., Li, F., Evans, D.G. and Li, D.-Q. (2007) Preparation, Structure and Properties of Micro-Spherical Alumina with Magnetic Spinel Ferrite Cores. *Applied Catalysis A: General*, **329**, 112-119. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.06.032>
- [11] Guo, X.H., Deng, Y.H., Gu, D., Chea, R.C. and Zhao, D.Y. (2009) Synthesis and Microwave Absorption of Uniform Hematite Nanoparticles and Their Core-Shell Mesoporous Silica Nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, **19**, 6706-6712. <https://doi.org/10.1039/b910606e>

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [hjctet@hanspub.org](mailto:hjctet@hanspub.org)