



不同形态的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉体的水热合成、表征及其磁性研究

景志红^{1,2} 王 燕¹ 吴世华^{*,1}

(¹南开大学化学学院, 天津 300071)

(²曲阜师范大学化学学院, 曲阜 273165)

关键词: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉体; 水热合成; 磁性; 表面活性剂

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)01-0145-04

Hydrothermal Synthesis, Characterization and Magnetic Studies on Various Morphological Hematite Nanopowders

JING Zhi-Hong^{1,2} WANG Yan¹ WU Shi-Hua^{*,1}

(¹Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

(²Department of Chemistry, Qufu Normal University, Qufu 273165)

Abstract: Four different hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanopowders with various morphologies have been synthesized in the presence of surfactant (HPC) via hydrothermal route at 180 °C, using four kinds of iron salts, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeC_2O_4 , FeSO_4 and $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, as precursor materials. The products were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), transmission electron micrograph (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and magnetization measurements. The hysteresis measurements show that the products exhibit weak ferromagnetic property at room temperature. It is concluded that the different precursor materials and the presence of the surfactant are important factors that exert significant effects on the morphologies and magnetic properties of the products.

Key words: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopowder; hydrothermal synthesis; magnetic property; surfactant

近年来, 由于纳米尺寸的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与块体材料相比具有独特的物理和化学性质, 以及在无机染料、催化剂、磁性材料、抗腐蚀试剂和气敏传感器等方面的应用^[1-5], 引起了广大化学工作者的极大兴趣。制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒的方法主要包括溶胶-凝胶法、化学沉淀法、微乳液法、微波强迫水解法和水热法等^[5-8]。在这些方法中, 由于水热法可以有效地控制颗粒尺寸和形状, 反应需要的温度较低以及产品纯度高, 对环境污染小等特点, 因而被广泛采用。另外, 一些文献报道, 体系中引入表面活性剂可以起到减

少颗粒间的团聚和减小颗粒尺寸的作用^[9-11]。因此, 本文首次采用水热途径, 在反应体系中引入表面活性剂氯化十六烷基吡啶(HPC), 以硫酸铁、草酸亚铁、草酸高铁铵和硫酸亚铁 4 种不同的铁盐为前驱物合成了不同形态的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉体, 并运用 FTIR、XRD、TEM 和磁化率测定手段对其进行表征。目前, 国内外关于这方面的研究工作还未见报道。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

硫酸铁、草酸亚铁、草酸高铁铵、硫酸亚铁、氢氧

收稿日期: 2004-06-08。收修改稿日期: 2004-10-18。

国家自然科学基金资助项目(No.20271028)。

*通讯联系人。E-mail: wushh@nankai.edu.cn; zhhjing@126.com

第一作者: 景志红, 女, 39 岁, 副教授, 博士研究生; 研究方向: 纳米粒子的制备与性质研究。

化钠、氯化十六烷基吡啶(HPC)、无水乙醇等试剂均为市售分析纯,未经进一步提纯。

红外光谱(FTIR)在美国 Nicolet 公司 AVATAR 380 FTIR 光谱仪上记录(样品与溴化钾混合研磨后压片,范围在 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$)。粉体的物相结构(XRD)由日本 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪测定,铜靶($\lambda=0.154\,18\text{ nm}$)。纳米粉体的形貌和粒径(TEM)以及电子衍射谱(ED)采用荷兰 Phillips EM400ST 型透射电镜观测。磁化率测定在美国 LDJ9600 振动磁强计上进行,最大磁场范围为 $\pm 7.0\text{ kOe}$ 。

1.2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉体的制备

剧烈搅拌下,将 $40\text{ mL } 0.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 水溶液慢慢滴加到 $40\text{ mL } 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液中,然后将 0.52 g HPC 加入上述浑浊液中,继续搅拌 7 h 。接着倒入 100 mL 容积(聚四氟乙烯衬里)的水热釜内,密封,置于 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱内。反应 2 h 后,将水热釜从烘箱中取出,自然冷至室温,离心分离得沉淀。将沉淀依次用去离子水、无水乙醇洗涤,干燥,得红棕色的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉体,记为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

将相同浓度和体积的草酸亚铁、草酸高铁铵、硫酸亚铁溶液分别代替上述硫酸铁水溶液,按同样制备方法,可得到预期产品,分别记为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeC}_2\text{O}_4$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeSO}_4$ 。

2 结果与讨论

2.1 粉体的物相分析(XRD)

纳米粉体(a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、(b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、(c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeC}_2\text{O}_4$ 和 (d) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeSO}_4$ 的 XRD 谱图如图 1 所示。4 个样品的主要特征衍射

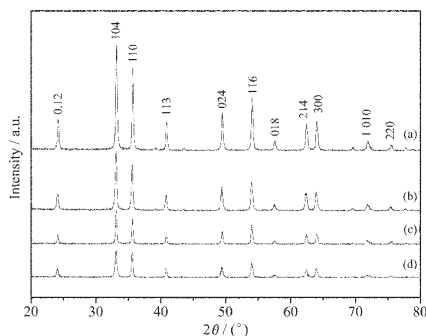


图 1 4 个样品的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of four samples

(a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$; (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$;
(c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeC}_2\text{O}_4$; (d) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeSO}_4$

峰对应的 2θ 值与标准图谱(JCPDS No. 33-663)完全一致,确定样品均为纯 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。根据 Scherrer 公式,从衍射峰的半高宽估算出 4 个样品的平均晶粒尺寸分别为 95 nm , 65 nm , 56 nm , 46 nm 。

2.2 粉体的形貌分析(TEM)

用透射电子显微镜对 4 个样品进行形貌分析,结果如图 2 所示。图 2a 为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的 TEM 图,可以看出其形貌为菱形,边缘长度约 150 nm ;图 2b 为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeC}_2\text{O}_4$ 的 TEM 图,其形貌为菱形,边缘长度约 260 nm ;图 2c 为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 的 TEM 图,其形貌为纺锤形,长约 350 nm ,宽约 180 nm ;图 2d 为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeSO}_4$ 的 TEM 图,其形貌为类圆形,直径约 120 nm 。4 个样品从 TEM 图中观察的颗粒尺寸远远大于由 XRD 衍射峰宽计算出的晶粒尺寸,表明这些纳米颗粒,事实上是由大量的更小尺寸的亚微粒子聚集而成的多晶体,所以才造成两个尺寸的不一致。电子衍射图样(TEM 图内)显示,其对应的电子衍射图由同心圆环组成,这进一步证实了四种不同形态的粒子均为多晶体的结论。国外的一些文献也报道了类似的结果^[12,13]。

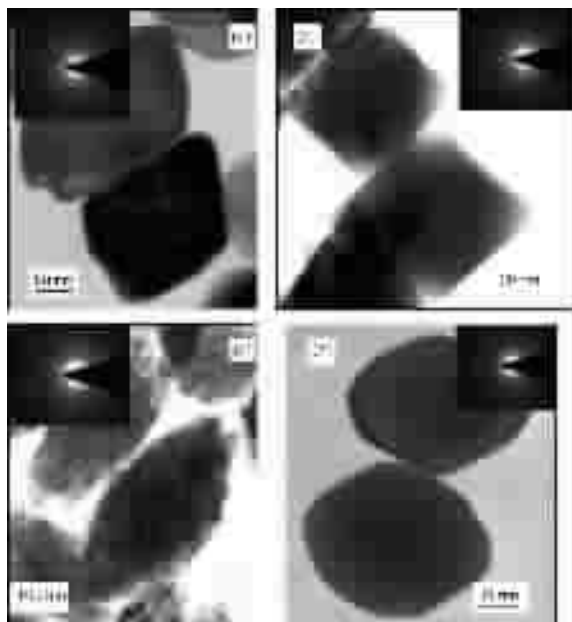


图 2 4 个样品的透射电镜照片和电子衍射图样

Fig.2 TEM images and ED patterns (inset) of four $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ samples

(a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeC}_2\text{O}_4$;
(c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$; (d) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeSO}_4$

2.3 粉体的红外光谱分析(FTIR)

图 3a, 3b, 3c 和 3d 分别为产品 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeC}_2\text{O}_4$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeSO}_4$ 的 FTIR 谱图。

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeSO}_4$ 的红外谱图。4 个样品的谱图表现出基本相似的吸收峰,在 580 cm^{-1} 和 470 cm^{-1} 附近的两个明显的强吸收峰是晶态 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 Fe-O 特征吸收峰。同时还发现 4 个样品在 470 cm^{-1} 处的峰位和形状没有明显变化,但在 580 cm^{-1} 附近的吸收峰从 (a) $\rightarrow$ (d) 移向低频(即出现红移现象),且峰形变宽。红外吸收峰的红移实质上是分子振动频率的减小导致的。本文中 4 个样品均发生红移的主要原因可归结为由于颗粒尺寸的减小,表面原子所占原子比例大幅度增加,由于表面原子之间的距离较大,相应表面原子的力常数就较小,从而导致表面声子频率的降低,红外谱峰发生红移。同时,由于获得的纳米颗粒事实上是由大量的更小尺寸的亚微粒子聚集而成,所以随着粒径的减小,界面张力逐渐增大,颗粒内部的内应力也增大,由于这种内应力的增大会导致能带结构的变化,电子波函数重叠加大,结果带隙、能级间距变窄,导致电子由低能级向高能级及半导体电子由价带到导带跃迁,从而引起吸收峰的红移。此外,谱峰的宽化现象可以解释为由于纳米颗粒内部偶极子-偶极子之间的相互作用,导致声子不再限定在某个位置,而是越过晶界离域于整个颗粒,由于偶极子之间的相互作用,在晶界附近产生非谐电位加速了声子的弛豫,致使峰带变宽。这种效应随着

颗粒粒径的减小更加明显。另外,由 4 个谱图可以明显观察到吸附水伸缩振动吸收峰(3440 cm^{-1} 附近)和变形振动吸收峰(1636 cm^{-1} 附近)^[14],这是由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒的粒径小,比表面积较大,易吸附水造成的结果。

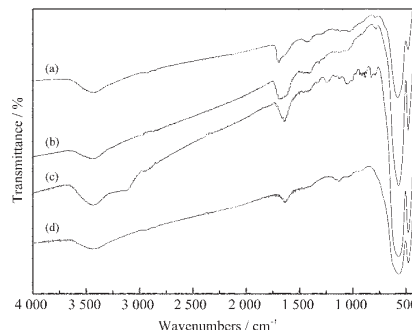


图 3 4 个样品的 FTIR 谱图

Fig.3 FTIR spectra of four samples

(a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$; (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$;
(c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeC}_2\text{O}_4$; (d) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeSO}_4$

2.4 粉体的磁性能测定

图 4a,4b,4c,4d 分别为粉体样品 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeSO}_4$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeC}_2\text{O}_4$ 在室温下测得的磁滞回线。从图中可看出,四个样品在最大磁化场强下均未达到磁饱和,并有磁滞现象出现,表现出弱的铁磁性。剩余磁化

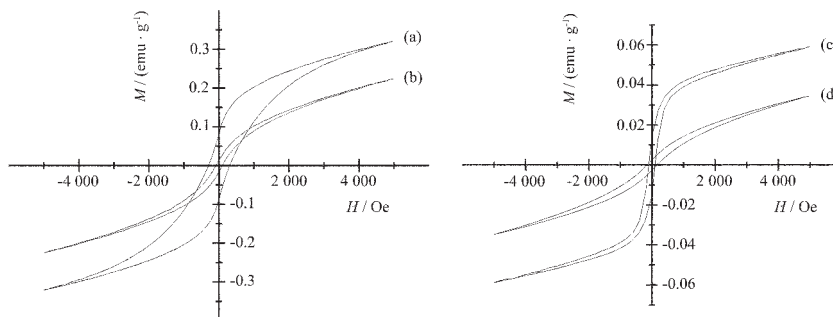


图 4 4 个样品的室温磁滞回线

Fig.4 Hysteresis loops of four samples

(a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$; (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; (c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeC}_2\text{O}_4$; (d) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeSO}_4$

表 1 4 个样品的形态特征及相关磁性参数

Table 1 Morphological characterizations and related magnetic parameters of four samples

Sample	Shape	Particle size (TEM) / nm	Mean crystalline diameter (XRD) / nm	Coercivity H_c / Oe	Remanent magnetization M_r / ($\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	ellipsoidal	380(l); 180(w)*	95	300.2	0.084 45
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	rhombohedral	150	65	93.29	0.014 83
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeC}_2\text{O}_4$	rhombohedral	260	56	156.9	0.025 54
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeSO}_4$	subround	120	46	122.4	0.012 23

* (l) length: 380 nm; (w) width: 180 nm

强度(M_r)和矫顽力(H_c)的具体数据列于表 1 中。由表 1 中的有关磁参数可知,4 个样品的剩余磁化强度相差不大,但矫顽力却明显不同。除产品 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 外,其它 3 个产品有随着颗粒尺寸的增大,矫顽力也增大的趋势。这个现象可能是由于产品的形状不同导致的形状各向异性造成的。详细的现象解释还需要进一步的研究。

3 结 论

(1) 4 种不同形态的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉体的红外光谱均发生红移。这个现象可能与纳米颗粒的形状、微晶尺寸及内部结构有关。

(2) 由透射电镜 TEM 观察到的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒径尺寸明显大于由 XRD 估算的粒径,经电子衍射图样证实产物均为多晶态颗粒。

(3) 4 种不同形态的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉体在室温下均有磁滞现象,显示弱的铁磁性。剩磁基本上在同一数量积范围,但矫顽力有明显差异。除产品 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 外,其它 3 个产品呈现出随着颗粒尺寸的增大,矫顽力也增大的趋势。

参考文献:

[1] Cornell R M, Schwertmann U. *The Iron Oxides*. VCH Verla-

gsgesellschaft: Weinheim, Germany, **1996**.463

- [2] Sun H T, Cantalini C, Faccio M. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**, **79**(3):927~930
- [3] Dimitrov D V, Hadjipanayis G C, Papaefthymiou V. *J. Magn. Magn. Mater.*, **1998**,**188**(1~2):8~16
- [4] Suber L, Fiorani D, Imperatori P. *Nanostruc. Mater.*, **1999**, **11**(6):797~803
- [5] Liu X Q, Tao S W, Shen Y S. *Sens. Actuators, B*, **1997**,**40**(2~3):161~165
- [6] Dong Wenting, Zhu Congshan. *J. Mater. Chem.*, **2002**,**12**(6):1676~1683
- [7] Dong W T, Wu S X, Chen D P. *Chem. Lett.*, **2000**,**29**(5):496~497
- [8] Mansilla M V, Zysler R D, Arciprete C. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2001**,**226**(2):1907~1909
- [9] Zhao Y T, Chen D H, Chen D R. *Chinese Chem. Lett.*, **2003**, **14**(3):323~326
- [10]Chen Dehong, Jiao Xiuling, Chen Dairong. *Mater. Res. Bull.*, **2001**,**36**(5~6):1057~1064
- [11]Liu T, Guo L, Tao Y. *Nanostruc. Mater.*, **1999**,**11**(8):1329~1334
- [12]Rath C, Sahu K K, Kulkarni S D. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, **75**(26):4171~4173
- [13]Itoh H, Sugimoto T. *J. Colloid Interface Sci.*, **2003**,**265**(2):283~295
- [14]Jitianu A, Crisan M, Meghea A. *J. Mater. Chem.*, **2002**,**12**(5):1401~1407