

Fe₃O₄ 纳米晶的简单调控合成、表征及磁性能

范淑红¹ 郭新春² 刘跃军¹ 刘浩梅³ 颜爱国^{*,1}

(¹ 湖南工业大学包装与印刷学院, 株洲 412008)

(² 井冈山大学化学化工学院, 吉安 343009)

(³ 湖南工业大学电气与信息工程学院, 株洲 412008)

摘要: 采用醋酸铵作保护剂在 200 °C 下制备了单分散的 400 nm 粒径的 Fe₃O₄ 空心纳米球。通过改变实验条件, 对产品的形貌、内部结构和粒径进行了调控合成, 得到了粒径范围在 100~200 nm 的实心纳米球和片形结构的 Fe₃O₄ 纳米材料。采用 SEM、TEM 和 XRD 等对样品进行了表征。结果表明, 所得尖晶石型 Fe₃O₄ 纳米晶粒径均匀, 分散度好。利用振动样品磁强计检测了不同形貌样品的磁性能。结果显示, Fe₃O₄ 纳米空心球的饱和磁化强度和矫顽力均大于 Fe₃O₄ 纳米片的对应值。

关键词: Fe₃O₄ 纳米晶; 溶剂热法; 简单调控合成; 磁性能

中图分类号: O614.81+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)02-0330-04

Controlled Synthesis, Characterization and Magnetic Properties of Fe₃O₄ Nanocrystals

FAN Shu-Hong¹ GUO Xin-Chun² LIU Yue-Jun¹ LIU Hao-Mei³ YAN Ai-Guo^{*,1}

(¹ College of Packaging & Printing, Hunan University of Technology, Zhuzhou, Hunan 412008)

(² College of Chemistry and Chemical Engineering, Jinggangshan University, Ji'an, Jiangxi 343009)

(³ College of Electrical & Information Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou, Hunan 412008)

Abstract: Monodispersed Fe₃O₄ hollow nanospheres of 400 nm were prepared by using NH₄Ac as the protective agent at 200 °C. Uniform Fe₃O₄ nanospheres and nanosheets with the size range from 100 nm to 200 nm were obtained by adjusting the experimental conditions. The morphology, inner-structure, and size of the products were characterized by SEM, TEM and XRD techniques. The results indicate that Fe₃O₄ nanocrystals were monodispersed. Magnetic studies on samples with different shapes reveal that both of the saturation magnetization (M_s) and the coercive force (H_c) of hollow-structured Fe₃O₄ nanospheres are larger than those of nanosheets.

Key words: Fe₃O₄ nanocrystal; solvothermal; simple-controlled synthesis; Magnetic properties

铁氧体是一种双复介质, 在交变电磁场作用下, 既可以发生电损耗, 又可以发生磁损耗, 因此在吸波隐身技术上具有重要的应用价值。但铁氧体也存在密度大、高温特性差等缺点。为了解决这一问题, 各国科学家都在尝试研制新型铁氧体材料。对铁氧体进行调控合成以得到形貌、内部结构(空心或实心)、粒径可控的铁氧体纳米材料就是其中重要的方向

之一。

Fe₃O₄ 是尖晶石型铁氧体的代表。纳米级的 Fe₃O₄ 是一种有发展潜力的雷达波吸收剂, 对其进行离子掺杂更是获取其它铁氧体吸波材料的重要途径。因此, 实现对 Fe₃O₄ 的调控合成, 以合成出纳米尺度的、具有一定形貌、内部结构和粒径的 Fe₃O₄ 粉体材料, 对吸波材料的基础和应用研究都具有重要

收稿日期: 2008-10-14。收修改稿日期: 2008-12-03。

国家自然科学基金(No.10672197), 湖南省杰出青年基金(No.07JJ1001), 湖南省教育厅(No.08C279)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yanaiguod4@163.com, Tel: 0733-2182095

第一作者: 范淑红, 女, 31 岁, 硕士, 讲师; 研究方向: 涂料。

的意义。近 10 年来,国内外已发展出共沉淀法、溶胶凝胶法、热解法、水热法和溶剂热法等在内的多种制备铁氧体纳米晶的方法,合成出包括实心球、空心球、八面体、纳米线等在内的多种形貌的铁氧体纳米材料^[1-10]。然而,这些方法要么步骤较多,要么所用的化学原料较多(4 种以上),要么用到剧毒药品,要么只能对铁氧体纳米晶进行形貌或粒径的调控合成。设计一条简单和环境友好的路线来合成铁氧体纳米材料,并对其形貌、内部结构和粒径进行调控合成,依然具有挑战性。

最近,我们设计了一条简单的、环境友好的溶剂热合成路线^[11],在静电保护剂醋酸钠(NaAc)的辅助下,成功地合成出粒径均匀的圆饼形 Fe_3O_4 纳米晶,并通过改变实验条件对其粒径进行了调控。本工作通过进一步的研究发现,改用醋酸铵(NH_4Ac)作保护剂,能够合成空心结构的 Fe_3O_4 纳米球,且改变反应参数和保护剂能实现对 Fe_3O_4 纳米粒子形貌、内部结构和粒径的调控合成。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯,主要包括氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),乙二醇,醋酸铵($\text{NH}_4\text{Ac} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),醋酸钾(KAc)及无水乙醇,以上试剂均购自北京化学试剂厂。

采用德国 Bruker D8 型 X 射线衍射仪分析样品物相晶体结构;分别使用美国 FEI 公司生产的 XL30 S-FEG 型扫描电子显微镜和日本 JEOL 公司生产的 JEM-200CX 型透射电子显微镜对不同样品的粒径和形貌等微观结构进行分析并拍照;使用南京大学仪器厂生产的 HH-15 型振动样品磁场计对不同形貌的 Fe_3O_4 样品进行了磁性能测量。

1.2 实验过程

1.2.1 Fe_3O_4 空心纳米球的典型合成过程

将 3.0 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 25.0 mL 乙二醇分

别加入 50 mL 容量的微型高压反应釜中,超声分散形成溶液,然后加入醋酸铵(15.0 mmol),磁力搅拌 3 h。将该混合物密封后置于恒温箱中加热到 200 °C 并保持 24 h。待反应体系自然冷却后,将所得悬浊液离心分离得到黑色的粉末状物质。用无水乙醇洗涤该粉末 3 次以除去表面吸附的杂质。在 60 °C 下真空干燥 6 h 以除去粉末表面吸附的无水乙醇最终制得 Fe_3O_4 纳米晶。

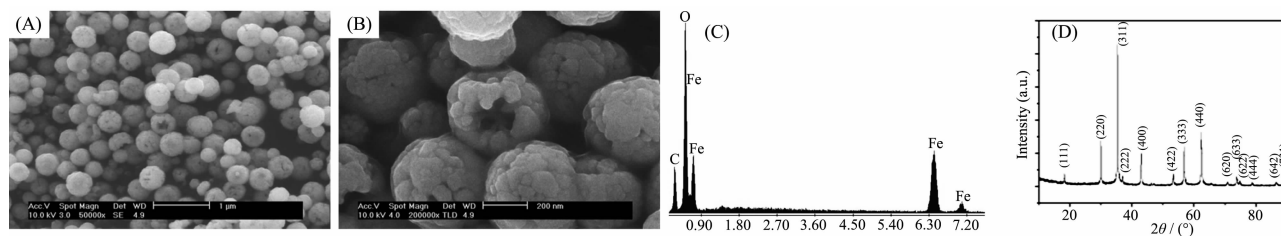
1.2.2 Fe_3O_4 纳米晶的表征

分别使用扫描电子显微镜($V=20$ kV)和透射电子显微镜($V=160$ kV)对样品的形貌、内部结构和粒径等微观结构参数和化学组成进行了分析;利用 X 射线衍射仪(Cu 靶, $K\alpha$ 射线, 镍滤波片滤波, $\lambda=0.15418$ nm, 靶电压 40 kV, 靶电流 40 mA, 步进扫描, 步长 0.020° , 扫描速率 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 $20^\circ \sim 90^\circ$)对 Fe_3O_4 粉末样品进行了晶体结构和物相分析;使用振动样品磁场计对不同形貌的 Fe_3O_4 粉末样品的磁性能进行了分析。

2 结果与讨论

2.1 Fe_3O_4 纳米晶的形貌控制合成和表征

图 1(A)为用 NH_4Ac 作保护剂在 200 °C 下反应 24 h 时制得的 Fe_3O_4 粉末产品扫描电镜图。从图中可以看到大量分散度好、粒径均匀的空心纳米球被合成,粒径大小在 400 nm 左右。有些球体的表面破裂,露出里面的中空结构。为了更清晰地观察样品的内部结构和表面特性,对图 1(A)进行选区放大得到图 1(B)。图 1(B)清楚地显示了一颗破裂粒子的空腔结构以及颗粒表面的粗糙特性。为了确定产品的化学组成,在对样品作扫描分析的同时还对其进行了能谱分析,所得结果见图 1(C)。从能谱图(EDS)可知,样品中仅含 Fe 和 O 元素,未检出其它元素(C 元素峰是基材引起的),且 Fe 与 O 元素的原子个数比接近 3:4,与 Fe_3O_4 的化学式相吻合。XRD 结果如图 1



(A) Low magnification SEM image; (B) High magnification SEM image; (C) EDS spectra; (D) XRD pattern

图 1 用 NH_4Ac 保护剂在 200 °C 下合成的 Fe_3O_4 纳米空心球的结构表征

Fig.1 Characterization of hollow-structured Fe_3O_4 nanospheres synthesized by using NH_4Ac as protective agent at 200 °C

(D)所示,图中的所有衍射峰均指示样品具有立方晶系尖晶石型结构,晶格常数 $a=0.839\ 6\ \text{nm}$ (PDF 19-0629),没有发现不纯的衍射峰,说明用该法成功地制备出的纯净的 Fe_3O_4 晶体。

在我们近来的研究^[12]中曾发现,用 NH_4Ac 作静电保护剂合成铁酸锌空心纳米球时,反应温度是关键的影响因素。在较高的温度($\geq 180\ ^\circ\text{C}$)下,可以合成出空心结构的铁酸锌纳米球;温度降低(如小于 $170\ ^\circ\text{C}$),将只能得到实心纳米球。我们并在实验的基础上提出了“气泡”模板法合成铁酸锌空心球的新理论。在本工作中,我们发现实验温度对 Fe_3O_4 样品颗粒的形貌和尺寸同样有重要影响。例如,当将温度由 $200\ ^\circ\text{C}$ 分别降低到 180 和 $170\ ^\circ\text{C}$ 时,所得 2 种 Fe_3O_4 样品全部由实心的粒子组成,且粒径大小分别大幅下降至约 $180\ \text{nm}$ (见图 2(A))和 $100\ \text{nm}$ (见图 2(B))。

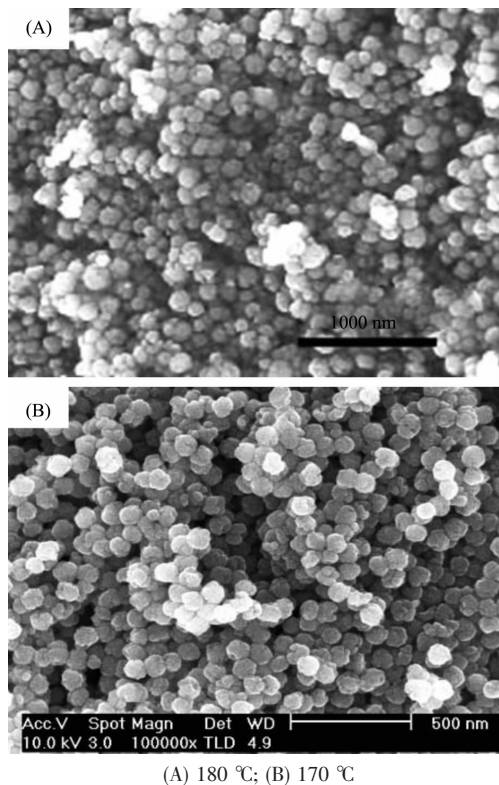


图 2 用 NH_4Ac 保护剂在较低温度条件下制备的 Fe_3O_4 纳米实心球的扫描电镜

Fig.2 SEM images of solid Fe_3O_4 nanospheres using NH_4Ac as the protective agent at lower temperature

借鉴“气泡”模板理论,对 Fe_3O_4 空心球的形成机理作如下解释:在较高温度下,醋酸铵可能分解放出氨气(醋酸盐的热稳定性差)。在高压反应釜的密闭环境中,氨气在溶剂中形成大量“气泡”。由于气泡

的形成,使得气泡外表面处于气液界面上的分子具有大的表面自由能以及由此导致的较强的吸附能力,因此,构晶离子将优先吸附在气泡外表面,最终形成空心的 Fe_3O_4 纳米球。降低温度不利于醋酸铵的分解反应,因此只能得到实心的纳米颗粒。

实验表明,改变一价醋酸盐中阳离子的种类,能够获得不同形貌的 Fe_3O_4 纳米颗粒。我们曾经报道过,用醋酸钠作保护剂能合成圆饼形貌的 Fe_3O_4 纳米粒子^[11]。本文进一步探讨用醋酸钾(KAc)作静电保护剂来制备 Fe_3O_4 纳米晶。结果表明,保持其它条件不变,换用等物质的量的 KAc 作保护剂,得到了片形的 Fe_3O_4 纳米颗粒。图 3(A)是所得产品的低倍扫描电镜图,显示有大量片形的颗粒生成。为了更清晰地观察片形颗粒的细微结构,对图 3(A)部分区域进行放大得图 3(B)。从图 3(B)可以清楚地看到片形粒子的形状不规则、粒径尺寸较小(小于 $150\ \text{nm}$)、厚度较薄(约 $10\ \text{nm}$)。

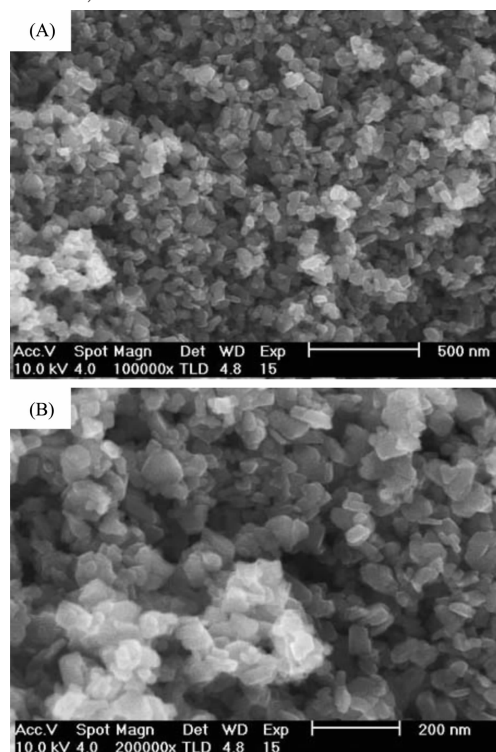


图 3 用等物质的量的 KAc 作静电保护剂在 $200\ ^\circ\text{C}$ 下制备的 Fe_3O_4 纳米片的扫描电镜

Fig.3 (A) Low- and (B) high-magnification SEM images of Fe_3O_4 nanosheets synthesized with the same amount of KAc as static protective agent at $200\ ^\circ\text{C}$

2.2 Fe_3O_4 纳米晶的形貌对磁性能的影响

利用 HH-15 型振动样品磁场计在常温下($T=298\ \text{K}$) 分别对不同形貌的 Fe_3O_4 样品进行了磁性能

测量,得到图4所示的磁滞回线。图4中(a)和(b)分别对应于 Fe_3O_4 空心纳米球(图1所示)和 Fe_3O_4 纳米片(图3所示)。从图4可知,a样品的矫顽力($H_c=90\text{ Oe}$)和饱和磁化强度($M_s=83.0\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$)均比b样品的对应值要大(其 H_c 和 M_s 的值分别为 58 Oe 和 $69.9\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$)。

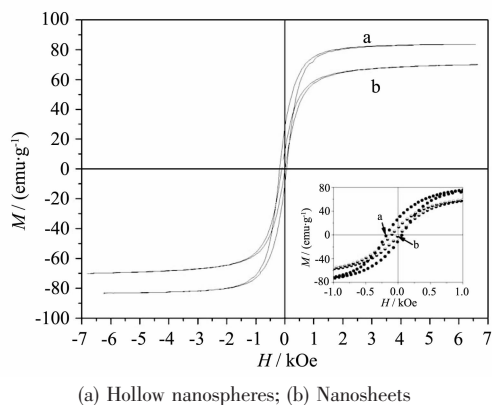


图4 不同形貌 Fe_3O_4 纳米材料在室温下的磁滞回线
Fig.4 Hysteresis loops of Fe_3O_4 nanoparticles with different shapes at room temperature

研究表明^[13],磁性材料的矫顽力与材料自身的磁各向异性紧密相关,磁各向异性越小,矫顽力越小。 Fe_3O_4 是尖晶石型晶体, Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 分布在 A 位和 B 位,分别与氧离子形成配位键,并以氧离子作为桥梁,发生超交换作用。由于片形结构的 Fe_3O_4 (b 样品)拥有扁平的表面结构,相对于空心球体(a 样品)弯曲表面上的 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 而言,位于扁平表面上的 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 拥有更为对称的配位键,因此 b 样品的表面磁各向异性要小于 a 样品。相应地,b 样品的矫顽力要小于 a 样品。

我们的研究^[11]和文献均表明^[6,13],粒径是影响铁氧体材料的饱和磁化强度 M_s 的重要因素,在一定粒径范围内,随着粒径的增大, M_s 也会增大。本工作中,a 样品的 M_s ($83.0\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$)大于 b 样品($69.9\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$),可能就与前者的粒径(约 400 nm)大于后者(小于 150 nm)有关。除此之外,许多文献也报道过别的能影响铁氧体饱和磁化强度的因素:如形貌^[14]、铁氧体的种类^[15]、铁氧体中阳离子的组成和分布^[16]和颗粒表面阳离子与包覆剂的作用情况^[15]等。由于本试验体系所涉及的样品均为 Fe_3O_4 ,保护剂的阴离子均为醋酸根离子,因此,2 种样品 M_s 的差异可能是粒子的粒径和形貌共同影响的结果。更精确的结论有待于进一步的工作。

3 结 论

利用溶剂热法,在醋酸铵静电保护剂的辅助下,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下成功地制备出单分散的 400 nm 粒径的 Fe_3O_4 空心纳米球。通过改变实验温度和保护剂的种类,对产品的形貌、内部结构和粒径进行了调控合成,得到了粒径范围在 $100\sim 200\text{ nm}$ 的实心纳米球和纳米片。磁性能检测结果表明: Fe_3O_4 纳米空心球的饱和磁化强度和矫顽力均大于片形纳米颗粒的对应值。

参考文献:

- [1] Huang Z B, Fang Q. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2005**,**281**:432~436
- [2] Jia B P, Gao L. *J. Cryst. Growth*, **2007**,**303**:616~621
- [3] Lian S Y, Wang E, Gao L, et al. *Solid State Commun.*, **2004**,**134**:375~378
- [4] Hu C Q, Gao Z H, Yang X R. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**,**429**:513~517
- [5] Hyeon T, Chung Y, Park J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**(207):6831~6833
- [6] Sun S H, Zeng H, Robinson D B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**(1):273~279
- [7] HUANG Ke-Long(黄可龙), CHEN Jie(陈洁), LIU Su-Qin(刘素琴). et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(8):1491~1495
- [8] Sahoo Y, Cheon M, Wang S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**(11):3380~3383
- [9] Song Q, Zhang Z J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**(19):6164~6168
- [10] Deng H, Li X L, Peng Q, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**(18):2782~2785
- [11] Yan A G, Liu X H, Qiu G Z, et al. *Solid State Commun.*, **2007**,**144**:315~318
- [12] Yan A G, Liu X H, Qiu G Z, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**:8558~8563
- [13] Ichiiyanagi Y, Uehasha T, Yamada S, et al. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2005**,**81**:541~544
- [14] He K, Xu C Y, Zhen L, et al. *Mater. Lett.*, **2007**,**61**:3159~3162
- [15] Zhang Y Q, Huang Z B, Tang F Q, et al. *Thin Solid Films*, **2006**,**515**:2555~2556
- [16] Kahn M L, Zhang Z J. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**,**78**(23):3651~3653