

晶种和磁场诱导联合制备一维 Fe_3O_4 粒子

杨喜云 于培峰* 张晓峰

(中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 本文采用晶种和磁场诱导结合的方法制备出了一维 Fe_3O_4 纳米粒子, 研究了晶种粒径大小、磁场强度、晶种添加量以及晶种分步次数对 Fe_3O_4 产品形貌的影响。结果表明, 磁场强度增加, 棒形颗粒数目增加; 晶种分步次数增加, 棒形粒子轴比增加; 采用三次晶种可以得到轴比为 9.0 的棒形颗粒; 少量的晶种有利于得到轴比一致、形貌均匀的棒形颗粒; 大尺寸的晶种有利于得到链形颗粒。同时从颗粒间的相互作用能分析了磁场强度和晶种大小对形貌的影响。

关键词: 磁场; 晶种; 棒形; 轴比

中图分类号: TQ138.1; O614.81+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)03-0477-06

Seed-Mediated Synthesis of One-Dimensional Fe_3O_4 Particles under Magnetic Field

YANG Xi-Yun YU Pei-Feng* ZHANG Xiao-Feng

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: One-dimensional Fe_3O_4 particles were prepared by combination of seed-mediated growth and magnetic field induction. The effects of seed size, magnetic field intensity, seed volume and the steps of seed addition on the shape of samples were discussed. The results show that the number of rod-like Fe_3O_4 particles increases with magnetic field increasing and the aspect-ratio of particles increases with an increase of steps of seed addition. A three-step seeding method leads to preparation of particles with an aspect ratio of 9.0. A small amount of seeds are favorable to rod formation with uniform shape and aspect-ratio while large size seeds tend to obtain chain-like particles. The effects of magnetic field and the size of seeds on particle shape were analyzed based on the forces between neighboring particles.

Key words: magnetic fields; seed; rod-like; aspect-ratio

0 引 言

Fe_3O_4 纳米粒子在磁性、电导率、化学活性、催化性能等方面具有特殊性能, 可作为磁记录材料、特殊催化剂原料和磁性颜料, 在生物技术和医学领域亦有着很好的应用前景^[1]。而一维 Fe_3O_4 棒状粒子相比其他形貌的磁性粒子, 具有较高的矫顽力、较大的各向异性常数和优良的磁性能, 被广泛应用于高密度磁介质、磁性器械以及微波材料等方面^[2-5]。

Fe_3O_4 一维粒子大多采用水热法直接制备。Lian^[6]等以绿矾和硫代硫酸钠为原料, 以 PEG 为模板在 150 °C 反应 24 h 得到棒状 Fe_3O_4 。Wu 等^[7]在 200 °C 和 0.18 T 磁场下, 采用水热法制备出了粒径为 80 nm 的链状粒子。这些方法虽然能成功制备一维 Fe_3O_4 磁性粒子, 但反应需要高温高压, 条件苛刻, 成本高。磁场是一种具有特殊能量的场, 能够影响晶体的生长和成核, 进而影响晶体的形貌^[8], 在材料制备中得到广泛应用。磁性粒子在磁场中可以沿着易磁化轴生长得到一维纳米粒子^[9-10]。龚春红等^[11]

收稿日期: 2011-07-26。收修改稿日期: 2011-11-18。

国家自然科学基金(No.50804058)和湖南省自然科学基金(No.08JJ3097)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yan.feng21@163.com; Tel: 0371-88877352

在常压下,采用外加磁场辅助制备出了直径为 250 nm 的镍纤维结构,表明磁场有助于一维磁性材料的制备。Zhong^[12]认为 Fe_3O_4 具有磁性,易于沿 [111]和[110]方向磁化,外加磁场可诱导晶体导向生长。Chen 等^[13]在磁场诱导下得到了单晶纳米线,认为磁场的洛伦兹力对离子的运动有重大影响,影响晶体优先成核和晶体生长。陈俊明^[14]发现在 0.4 T 的磁场下,采用一定的加料方式,能使溶液中的晶体发生链合,一步合成针状 Fe_3O_4 。目前磁场诱导合成棒状或链状 Fe_3O_4 的方法存在产率低和形貌难控制的问题。晶种作为结晶核心分散在悬浮液中,降低了粒子的过饱和度有助于晶体的生长,在制备的过程中加入晶种解决了产率低、形貌难控制这一难题。丁家文等^[15]在合成碳酸铈时加入晶种实现快速结晶。Jana^[16]添加银晶种诱导成功制备出了银纳米棒。Gole 等^[17]研究了晶种粒径大小和晶种添加量对金纳米棒的影响,发现晶种粒径对产品轴比有极大的影响。Jiang 和 Pileni^[18]探讨了晶种尺寸以及表面活性剂对金纳米颗粒形貌和性能的影响,认为添加晶种可以增强颗粒的力学性能、减少反应时间和增加产率。

本文采用晶种和磁场诱导结合的方法合成棒状 Fe_3O_4 粒子,研究了磁场强度、晶种粒径、晶种添加量以及晶种分步次数对 Fe_3O_4 产品形貌的影响,并对磁场诱导下颗粒之间各种作用能进行了计算。结果表明,晶种量影响棒形颗粒的产率,晶种分步次数影响棒形粒子轴比。

1 实验部分

1.1 实验原理

以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 等为原料,利用尿素水溶液在 70 °C 时开始分解生成的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为沉淀剂,采用均匀沉淀法制备四氧化三铁。反应式如下:



1.2 磁场诱导下颗粒之间作用能分析

Fe_3O_4 颗粒在液相中的分散和团聚主要受颗粒之间力的相互作用的影响^[19]。研究颗粒在液相中受力情况最常用的理论是扩展双电层理论(EDLVO),该体系中粒子受范德华作用、静电相互作用、溶剂化作用、磁场作用和空间位阻作用。总作用能主要包括范德华作用能(V_w),静电相互作用能(V_{el}),溶剂化作用能(V_{ij}),磁吸引作用能(V_o)和空间位阻作用能(V_{kj}),见式(7),其中各部分作用能见式(8)~(12),计算作用能时取 $k_B T_0$ 为单位: $1k_B T_0 = 4.11 \times 10^{-21}$ J,式中各参数意义及取值见表 1。

$$V_t = V_w + V_{el} + V_{ij} + V_o + V_{kj} \quad (7)$$

$$V_w = -\frac{AR}{12H} \quad (8)$$

$$V_{el} = 2\pi\epsilon_a R \varphi_0^2 \ln[1 + \exp(-\kappa H)] \quad (9)$$

表 1 参数取值

Table 1 Parameter values

Parameter	Value	Unit	Parameter	Value	Unit
A	1.0×10^{-20}	J	h_0	1.5×10^{-8}	m
R	1.0×10^{-7}	m	χ	1.0×10^{-3}	l
H	variable	m	B	variable	T
ϵ_a	6.95×10^{-10}	$\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$	r	variable	m
φ_0	-0.001	V	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$	$\text{T} \cdot \text{m} \cdot \text{A}^{-1}$
κ	1.0×10^8	m^{-1}	V_{ij}^0	22.786	$k_B T_0$
X	0	l	δ	6.5×10^{-9}	m
C	4.5×10^{-6}	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	V	1.66×10^{-31}	m^3
T	363	K	k_B	1.38×10^{-23}	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
T_0	298	K			

Notes: A : Hamaker constant; R : particle radius; H : particle space; ϵ_a : dielectric constant of solvent; φ_0 : surface potential of particles; κ^{-1} : Debye length; V_{ij}^0 : solvation constant; h_0 : relaxation length; χ : magnetic susceptibility of volume; B : magnetic field intensity; r : center- to-center distance between particles; μ_0 : vacuum permeability; k : Boltzman's constant; T , T_0 : temperature; C : concentration of macromolecular in the adsorption layer; X : interaction parameter of Flory-Huggins; δ : adsorbed layer thickness; V : overlapped area volume.

$$V_{ij} = \pi R h_0 V_{ij}^0 \exp(-H/h_0) \quad (10)$$

$$V_c = -\frac{32\pi^2 R^6 \chi^2 B^2}{9H^3 \mu_0} \quad (11)$$

$$V_{kj} = \frac{4\pi k T C^2}{3V\rho^2} \left(\frac{1}{2} - X \right) \left(\delta - \frac{H}{2} \right)^2 (3R + 2\delta + \frac{H}{2}) \quad (12)$$

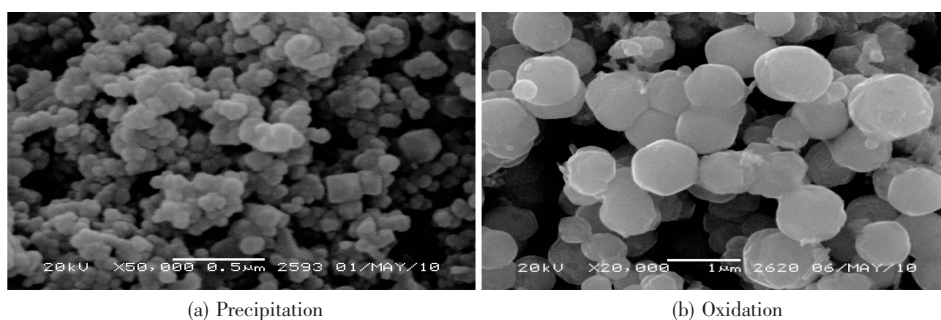
1.3 实验过程

1.3.1 晶种制备

(1) 沉淀法: 在室温下将 10 mL $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液缓慢滴加到物质的量比为 2:1 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的混合液中, 控制混合液总体

积 100 mL、总铁浓度为 $0.024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。然后将混合液置于 60°C 的恒温水浴中陈化 1 h 即可制得 Fe_3O_4 晶种。通过扫描电镜观察得知晶种粒径约 100 nm (如图 1a)。

(2) 氧化法: 在室温下将 25 mL $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KNO_3 与 12.5 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液充分混合, 补加一定体积的水, 通入 N_2 10 min, 然后加入 7.5 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 控制总体积为 250 mL, 置于 90°C 恒温水浴中陈化 30 min 即可制得 Fe_3O_4 晶种。通过扫描电镜观察得知晶种粒径约 700 nm (如图 1b)。



(a) Precipitation

(b) Oxidation

图1 不同制备方法所得晶种 SEM 图

Fig.1 SEM images of seeds by different methods

1.3.2 产品合成

将 300 mL 含有 $0.167 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 尿素和一定量 PVP 的混合液置于 90°C 水浴中加热, 待混合液温度升至 70°C 时, 将物质的量比为 2:1 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液缓慢滴加到上述溶液中, 控制总体积为 380 mL, 总铁浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (此溶液称为生长溶液), 升温至 90°C , 加入一定量晶种溶液, 通入 N_2 , 反应 12~18 h。反应完后, 磁铁分离 Fe_3O_4 , 水洗, 在 50°C 烘箱中干燥 5 h, 碾磨后进行 SEM 检测分析。

2 结果与讨论

2.1 磁场强度对产品形貌的影响

取 20 mL 共沉淀法制备的晶种 (图 1a) 加入到 400 mL 生长溶液中 (一步晶种), 在 90°C 下反应 18 h。分别采用 0、0.2、0.35 T 的磁场强度合成 Fe_3O_4 , 产品形貌见图 3。取颗粒间距为 $H=100 \text{ nm}$, 不同磁场强度下颗粒所受总作用能随颗粒粒径变化如图 2 所示。

由图 3 可知, 无磁场时所得 Fe_3O_4 产品为球形颗粒 (图 3a)。当引入 0.2 T 磁场时 (图 3b), 产品为短棒型颗粒; 当磁场强度增加到 0.35 T 时 (图 3c), 棒

形粒子长轴变长, 短轴增粗。由作用力曲线 (图 2) 可以看出, 无磁场时, 粒子之间的作用力主要为排斥力, 粒子不能聚集, Fe_3O_4 仅仅在晶种诱导下或自发结晶成核长大为球形颗粒, 降低表面能; 当磁场强度为 0.2 T, 颗粒尺寸小于 150 nm, 受到排斥力, 超过 150 nm, 受到吸引力; 当磁场强度为 0.35 T, 颗粒尺寸小于 100 nm, 受到排斥力, 超过 100 nm, 受到吸引力。磁场强度越大粒子所受吸引力越大。加入的晶种粒径小, 受到弱的排斥力, 在磁场诱导下沿

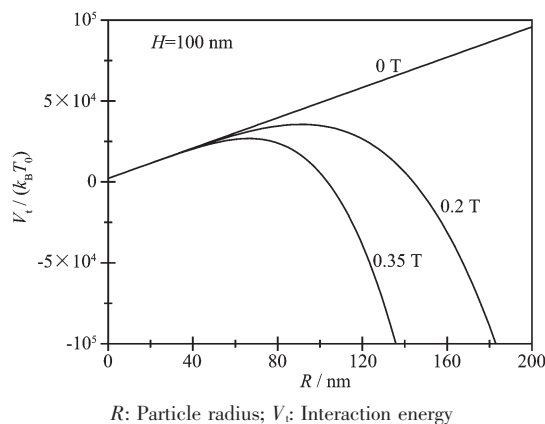


图2 不同磁场强度下粒子所受总作用能

Fig.2 Interaction energy of the particles under different magnetic field

着易磁化轴生长得到棒形颗粒, 磁场强度越大, 磁取向力越大, 得到的棒形粒子长轴越长。

2.2 晶种粒径对产品形貌的影响

Murphy^[20]认为晶种粒径对产品轴比产生较大的影响, 晶种粒径越小, 得到的棒状粒子轴比越大。根

据 2.3 中晶种的制备方法, 共沉淀法制备的晶种粒径约为 100 nm(图 1a), 而采用氧化法制得的晶种粒径约为 700 nm(图 1b)。在 0.35 T 的磁场强度下, 分别添加 20 mL 两种晶种溶液至生长溶液中, 在 90 °C 下反应 18 h 后所得产品 SEM 如图 3c 和图 4 所示。

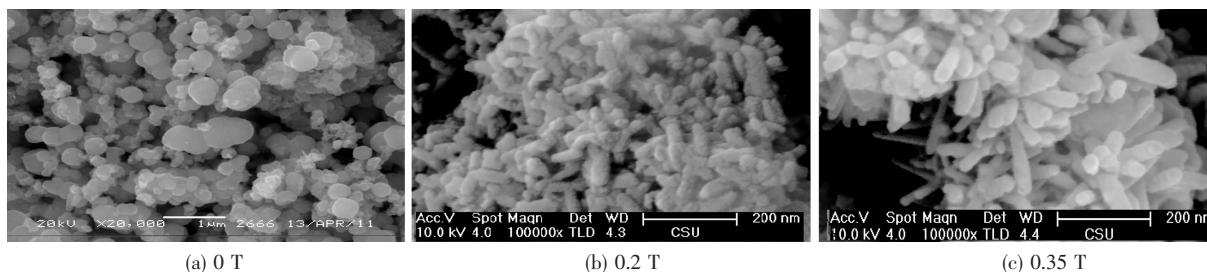


图 3 不同磁场强度下产品 SEM 图

Fig.3 SEM images of products under different magnetic field

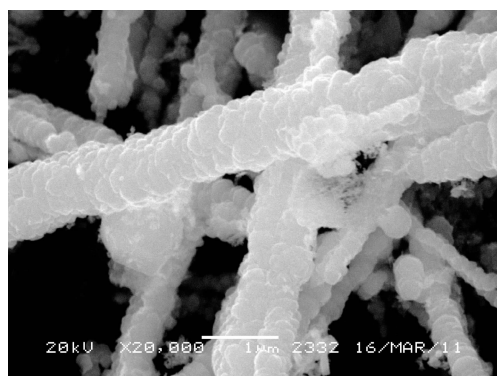


图 4 添加氧化法晶种所得产品 SEM 图

Fig.4 SEM image of products obtained by adding seeds of oxidation

对比图 3c 和图 4 可知, 晶种粒径的大小对产品形貌有着显著影响。图 3c 中粒子大多数为棒状粒子; 图 4 中粒子多为链状。由图 2 可知, 粒子半径越大, 粒子所受吸引力就越大。当晶种粒径较小时, 得到的产品颗粒小, 粒子间为弱排斥力, 阻止颗粒之间相互聚集, 小颗粒受到磁场力的作用会沿着一维方向生长为棒形。当加入晶种粒径较大时, 由于

溶液中离子在晶种表面吸附结晶从而得到的 Fe_3O_4 粒径越大, 颗粒间同时也存在着很大的吸引作用, 它们沿磁场力方向排列并相互聚集, 随着反应的进行晶种逐渐长大并相互连接形成链状, 在链接处又会吸附其他粒子结晶聚集, 从而得到表面不光滑的链状粒子。

2.3 晶种量对产品形貌的影响

在 0.35 T 的磁场强度下采用共沉淀法制备晶种(均为一步晶种法), 晶种量占生长溶液体积百分数分别为: 10%(40 mL)、5.0%(20 mL)、1.25%(5 mL)。所得产品 SEM 见图 3c 和图 5, 粒子的平均粒径统计见表 2。

从图 3c 和图 5 可以看出, 粒子轴径比随着晶种量减少而显著增大。当加入晶种为 10%(图 5a)时, 粒子为短棒型, 轴比为 2.07。晶种量减小到 5.0%(图 3c), 粒子轴比增加到 2.53 左右。当晶种量为 1.25% 时(图 5b), 粒子轴比显著增大到 3.11, 而不同晶种量对于粒子的宽度影响不大(37 nm 左右), 在实验过程中还发现, 晶种量增加, 反应速度加快。晶种量的

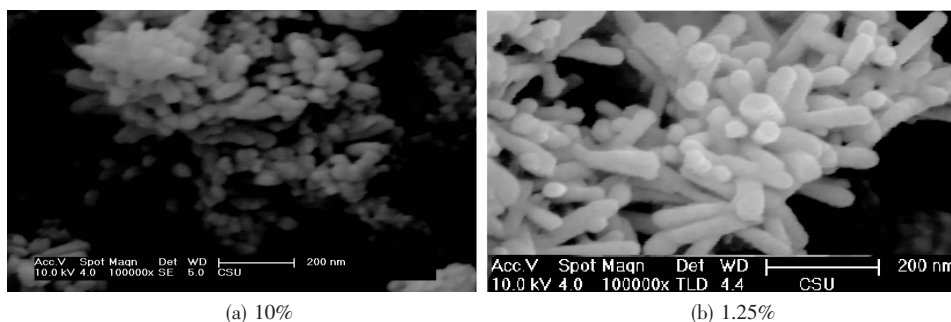


图 5 添加不同晶种量所得产品 SEM 图

Fig.5 SEM images of precipitates at different volume of seeds

表2 添加不同晶种量对所得粒子轴比的影响
Table 2 Influence of seed amount on the aspect ratio of particles

Seed amount	Rod length / nm	Rod width / nm	Aspect ratio
1.25%	113.58	36.50	3.11
5%	93.66	37.02	2.53
10%	79.50	38.41	2.07

多少对产品形貌的影响是多方面的:晶种越少,粒子轴比越长,产率越小;晶种量越多,粒子轴比越小,产率越高。晶种作为结晶核心分散在悬浮液中,降低了粒子的过饱和度,有助于晶体的生长,晶粒的成核与长大是一个此消彼长的过程,当晶种添加量合适时,可以阻碍新核的形成,离子在磁场作用下会沿着晶种合适的晶面长大,可以得到相对较长的棒形。当晶种量过多时,晶种所包含的晶体数目

也越多,加剧了晶体间争夺溶质分子的激烈程度,大量降低溶液的过饱和度,使单个晶体的生长线速度下降^[21],形成大量短棒形粒子。

2.4 晶种分步次数对产品形貌的影响

Gole 等研究发现,随着晶种分步次数的增加,产品的轴比也逐渐增大,采用三步晶种方法成功制备出了轴比较大的金纳米线。晶种步数,也就是晶种添加的次数,比如三步晶种法就是沉淀法制备晶种作为第一次晶种加入到生长液中,反应结束后的混合液作为第二次晶种,再加入到新的生长液,所得产品为第三次晶种,再加入到另一新的生长液。本文在 0.35 T 磁场强度下,每次晶种量取 1.25%(5 mL),分别采用二步和三步晶种的方法合成产品,SEM 见图 5b 和图 6,不同晶种分步次数所得产品的轴比见表 3。

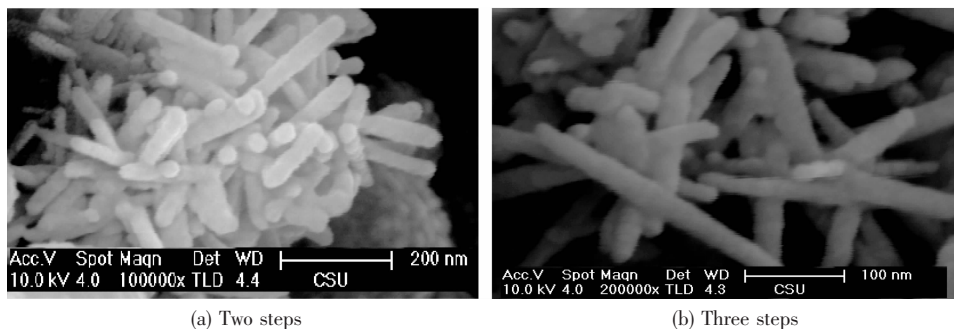


图6 不同晶种分步次数下所得产品 SEM 图

Fig.6 SEM images of products with different steps of seed addition

表3 不同晶种分步次数对所得粒子轴比的影响
Table 3 Influence of steps of seed addition on the aspect ratio of particles

Number	Rod length rod / nm	Width / nm	Aspect ratio
1	113.58	36.50	5.00
2	194.52	38.90	3.11
3	341.68	37.89	9.02

由图 5b、图 6 和表 2 可知,一次晶种法得到的产品大多是米粒状,轴比较小(约为 3);晶种次数增加到两次和三次,粒子的轴比显著增大(图 6a 和图 6b),轴径比分别为 5.00 和 9.02,短轴分别为 38.9 nm 和 37.89 nm。晶种分布次数主要影响粒子的长度,对宽度影响主要是由于三次晶种反应时间较长,棒形表面的突起部分溶解再结晶,使结晶更完善,造成粒子宽度有稍许变化。当采用一次晶种时,晶种为球形颗粒加入到生长液中,晶粒在磁场作用下沿某特定方向生长,由于磁诱导作用不是很大,得到的产品轴比小;采用二次或三次晶种时,溶液

中离子在磁场的作用下扩散到棒形晶种表面,沿着磁力线方向继续生长,使原有的短棒形粒子进一步增长,从而得轴比更大的粒子。而 Murphy 等用晶种法制备金纳米线时也发现了同样的现象,他们认为:轴比小的粒子是亚稳定的,而轴比大的粒子是稳定的,轴比逐渐增大说明粒子由亚稳定状态向稳定状态发展。

3 结 论

采用磁场诱导和添加晶种联合的方法制备了棒形 Fe_3O_4 粒子。从 Fe_3O_4 颗粒间相互作用能分析了磁场强度和晶种大小对形貌的影响。结果表明,磁场强度越强,粒子所受引力越大,越容易制得棒状粒子;小粒径晶种受到弱的排斥力,容易制得表面光滑的棒形 Fe_3O_4 粒子;较大晶种粒径受到吸引力,得到一维链状粒子。研究发现,晶种添加量和分步次数对轴比和产率有很大的影响,晶种量越少,产品的轴比越大,但产率越低;晶种分步次数越多,轴

比越大。

参考文献:

- [1] Yu L Q, Zheng L J, Yang J X. *Mater. Chem. Phys.*, **2000**,**66**: 6-9
- [2] Lian S Y, Wang E B, Gao L, et al. *J. Solid State Commun.*, **2004**,**132**:375-378
- [3] Li X G, Takajashi S, Watanabe K, et al. *J. Solid State Commun.*, **2004**,**129**:485-490
- [4] Chen S Y, Feng J, Guo X F, et al. *Mater. Lett.*, **2005**,**59**:985-988
- [5] Wan J X, Chen X Y, Wang Z H, et al. *J. Cryst. Growth*, **2005**,**276**:571-576
- [6] Lian S Y, Kang Z H, Wang E B. *J. Solid State Commun.*, **2003**,**127**:605-608
- [7] Wu M Z, Xiong Y, Jia Y S, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, **401**:374-379
- [8] Niu H L, Chen Q W, Zhu H F, et al. *J. Mater. Chem.*, **2003**, **13**:1803-1805
- [9] Wu M Z, Xiong Y, Jia Y S, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, **401**: 374-379
- [10] Wang J, Peng Z M, Huang Y J, et al. *J. Cryst. Growth*, **2004**,**263**:616-619
- [11] GONG Chun-Hong (龚春红), DU Chen-Qiang (杜陈强), ZHANG Yu (张玉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**9**(25):1569-1574
- [12] ZHONG Yun-Bo (钟云波), LI Zhi-Hua (李志华), REN Zhong-Ming (任忠鸣). *Chinese J. Rare. Metal. Mater. Eng. (Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2006**,**35**(8):1263-1267
- [13] Chen O W, Wang J, Zeng C, et al. *Adv. Mater.*, **2004**,**16**: 137-
- [14] CHEN Jun-Ming (陈俊明). *New Path for Wet Preparation of Ferrite Magnetic Powder (湿法制备铁氧体磁粉的新途径)*. Beijing: National Defence Industry Press, **2001**.
- [15] DING Jia-Wen (丁家文), LI Yong-Xiu (李永秀), HUANG Ting (黄婷), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**8**(21):1213-1217
- [16] Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**:4065-4067
- [17] Gole A, Murphy C J. *Chem. Mater.*, **2004**,**16**:3633-3640
- [18] Jiang X C, Brioude A, Pileni M P. *Colloids Surfs., A*, **2007**, **295**:228-232
- [19] REN Jun (任俊), SHEN Jian (沈健), LU Shou-Ci (卢寿慈). *Science and Technology of Particle Dispersing (颗粒分散科学与技术)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2005**.
- [20] Murphy C J, Sau T K, Gole A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:13857-12870
- [21] HUANG De-Chun (黄德春), LIU Wei (刘巍), SUN Yue-Ming (孙岳明). *J. Nanjing Univ. Sci. Technol. (Nanjing Ligong Daxue Xuebao)*, **2009**,**3**(33):393-398