

H₂O₂ 氧化法制备 Fe₃O₄ 纳米颗粒及与 共沉淀法制备该样品的比较

李发伸 王 涛[†] 王 颖

(兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州 730000)

(2004 年 10 月 21 日收到, 2004 年 11 月 26 日收到修改稿)

在近中性条件下, 利用 H₂O₂ 氧化 Fe(OH)₂ 胶体成功制备了 Fe₃O₄ 纳米颗粒. 分别利用透射电镜 (TEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、振动样品磁强计 (VSM) 和超导量子干涉仪 (SQUID) 对样品的形貌、结构、宏观磁性进行了表征和测量. TEM 图像表明样品为球形颗粒, 直径大小约 18nm, 且分布较均匀. XRD 结果表明样品为立方尖晶石结构. 穆斯堡尔谱测量表明样品室温下对应两套六线谱, 样品的晶体结构存在缺陷, 内磁场略小于块体 Fe₃O₄ 的值. 宏观磁测量表明样品的饱和磁化强度可达 $67 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$, 在 20 K 出现了 Verwey 转变. 选择该法制备的 Fe₃O₄ 纳米颗粒与共沉淀法得到的样品作了磁性比较. 宏观磁测量表明共沉淀法制备的样品在外磁场为 1T 时仍未饱和, 磁化强度仅为 $46 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$, 在 178K 出现了超顺磁转变温度, 且在测量温度范围内没有发现 Verwey 转变.

关键词: 亚铁磁, 超顺磁, 穆斯堡尔谱

PACC: 3340, 7550G

1. 引 言

Fe₃O₄ 晶体属立方晶系, 具有反尖晶石结构, 四面体间隙 (A 位) 由 Fe³⁺ 占据, 八面体间隙 (B 位) 则由 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 共同占据, A 位和 B 位的 Fe³⁺ 离子磁矩反平行排列, 净磁矩来源于 Fe²⁺ 离子, 整体显亚铁磁性. Fe₃O₄ 是人类最初知道的铁氧化物, 但由于其独特的性质, 目前仍被广泛研究, 尤其是有关其 Verwey 转变的一些问题仍在探讨之中. 磁性纳米材料与块体材料相比除了在磁性、结构及输运等性质上存在差异外, 其在磁存储、磁性液体、生物传感器等方面的应用及应用前景更是引起了广泛的关注^[1-3]. 近年来, 研究越来越多地转向纳米材料的制备及对一些物理现象机理的研究上^[4-7].

关于 Fe₃O₄ 纳米颗粒的制备方法文献上已有一些报道. 不同的制备方法会直接导致颗粒尺寸与磁性的差异. Lee 利用微乳液方法制备了直径约 2nm 的 Fe₃O₄ 颗粒, 该样品磁性相对较弱, 在 5K 温度下

外加磁场为 7T 时磁化强度仅为 $7.62 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ ^[8]. Sugimoto 等人在 KNO₃ 存在的条件下利用 FeSO₄ 与强碱反应制得了直径为 50nm 的 Fe₃O₄ 颗粒, 样品在室温下有较强的磁性, 饱和磁化强度为 $65 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ ^[9], 但是该工艺反应时间较长, 且易出现少量杂质. 目前, 较多的使用共沉淀法制备 Fe₃O₄ 颗粒, 该方法操作简单且成本较低, 但用该法得到的样品尺寸分布不均匀^[10]. 本文用 H₂O₂ 氧化 Fe(OH)₂ 胶体制备了直径约 18nm 的 Fe₃O₄ 纳米颗粒. 该工艺不仅操作简单, 而且所得样品尺寸分布较均匀, 且有较高的饱和磁化强度. 在本实验中, 由于样品的制备过程是在近中性条件下进行的, 许多生物分子可以在样品生成过程中附着在其表面仍持活性. 这种表面吸附生物活性分子的磁性颗粒在生物医学上有着潜在的应用前景^[11]. 我们结合透射电镜 (TEM) 及穆斯堡尔谱仪对样品的形貌及微结构作了研究, 随后选取利用该方法制备的 Fe₃O₄ 纳米颗粒与共沉淀法制备的样品进行了磁性比较.

[†]E-mail: wangt01@st.lzu.edu.cn

2. 实验

2.1. Fe_3O_4 纳米颗粒的制备

在室温 $20^\circ C$,取 50ml 0.1mol/l 的 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 溶液于烧杯中,在搅拌的条件下向其中加入 1mol/l 的 $K(OH)$ 溶液,使其生成 $Fe(OH)_2$ 胶体直至 pH 值为 8.0. 向快速搅拌的胶体溶液中滴加 5.0 wt% 的 H_2O_2 , 烧杯中便会出现黑色的沉淀,至溶液的 pH 值为 7.3 时停止滴加 H_2O_2 . 所得磁性沉淀物通过外加磁场分离并用蒸馏水多次清洗后在室温下干燥,干燥后得到所需样品. 为了进一步观察实验条件对生成样品的影响,我们还分别选取 0.05mol/l 和 0.2mol/l 不同浓度的 $FeSO_4$ 溶液,在 $5^\circ C$ 和 $40^\circ C$ 不同的温度下制备样品,所得样品都通过透射电镜和 x 射线衍射(XRD)来观测和分析. 共沉淀法则选用 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和 $Na(OH)$ 作反应原料. 取 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 和 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 各 0.02mol 溶解于 50ml 的蒸馏水中,而后倒入高速搅拌的 150ml 含 0.6mol $Na(OH)$ 的碱溶液中,反应溶液温度维持在 $90^\circ C$, 反应 30min. 将生成物洗净干燥后得到 Fe_3O_4 纳米颗粒.

2.2. 测试仪器

用透射电镜(Philips EM-400T, Holland)观察样品的形貌,通过 x 射线衍射仪(Philips x'pert, Holland)分析样品的结构,利用穆斯堡尔谱仪测量其微观磁性及 Fe 离子占位情况. 采用的 γ 射线源是以 Rh 为基底的 ^{57}Co 源,所得谱线通过最小二乘法拟合;用振动样品磁强计(Lakeshore 730, USA)和超导量子干涉仪(MPMS-7T, USA)测试其宏观磁性.

3. 结果与讨论

3.1. 形貌与结构

图 1 为典型的 Fe_3O_4 纳米颗粒的透射电镜照片. 图 1(a)对应的是 H_2O_2 氧化 $Fe(OH)_2$ 胶体制备的样品,样品为球形颗粒且有较好的分散性,颗粒尺寸分布较均匀,平均尺寸约 18nm. 利用共沉淀法制备的样品(图 1(b))也为球形颗粒,而平均尺寸只有约 9nm,且分布不均匀. 图 2(a)对应的是向 $Fe(OH)_2$

胶体中滴加 H_2O_2 至溶液 pH 值为 7.3 后所得样品的 x 射线衍射图像. 样品的衍射峰对应立方尖晶石结构的 Fe_3O_4 . 衍射图像中除了 Fe_3O_4 晶体对应的衍射峰外,并没有发现其他晶体的衍射峰. 说明 H_2O_2 氧化 $Fe(OH)_2$ 胶体能生成单相的 Fe_3O_4 晶体. 根据 Sherrer 公式得到样品的平均尺寸为 18nm,此结果与透射电镜观测到的尺寸大小是一致的. 除此之外,我们还改变了反应溶液的浓度和溶液反应时的温度用以观察对生成样品的影响,结果在改变的条件范围内并没有发现会对生成样品的尺寸及形貌产生明显的影响. 图 2(b)对应的是共沉淀法制备的样品,衍射图像表明样品也为单相立方尖晶石结构,但其衍射峰明显宽于 H_2O_2 氧化法制备样品的衍射峰,样品的平均尺寸只有 9nm.

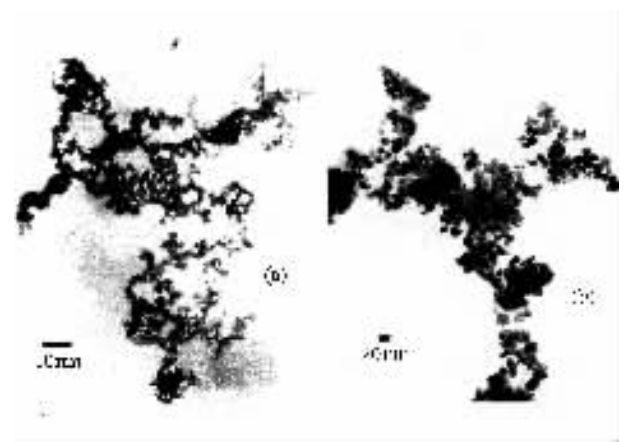


图 1 Fe_3O_4 纳米颗粒的 TEM 照片 (a) 对应 H_2O_2 氧化法制备的样品 (b) 对应共沉淀法制备的样品

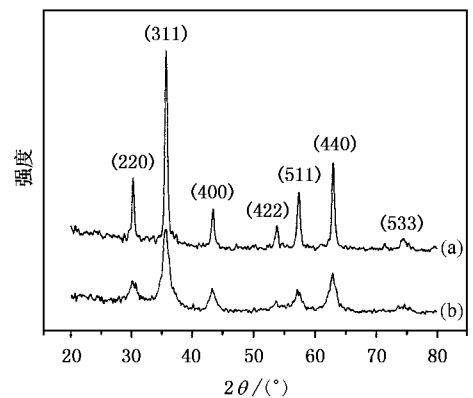


图 2 Fe_3O_4 纳米颗粒的 XRD 图像 (a) 对应 H_2O_2 氧化法制备的样品 (b) 对应共沉淀法制备的样品

3.2. 穆斯堡尔谱测量

图 3 给出了利用 H_2O_2 氧化 $Fe(OH)_2$ 胶体所得

样品的室温穆斯堡尔图谱. 主要的穆斯堡尔谱参数在表 1 中给出. 穆斯堡尔谱分析的优点在于能够有助于对晶体内离子的占位进行分析, 通过 A 位和 B 位对应的谱线来判断 Fe_3O_4 晶体中四面体空隙和八面体空隙 Fe 离子的占位情况. 由样品的穆斯堡尔谱图可知, 谱线可由两套六线谱拟合成, 分别对应 Fe_3O_4 晶体中 A 位和 B 位的 Fe 离子. 室温下样品 A 位和 B 位的 Fe 原子的无反冲分数近似相等^[12,13], 那么样品中四面体空隙和八面体空隙中 Fe 离子数之比可以通过 A 位和 B 位对应的峰面积比计算出. 由表 1 中的参数可知, 样品 A 位和 B 位的峰面积比为 1:1.63, 小于标准块体 Fe_3O_4 1:2 的比例关系, 可能是样品的八面体位 (B 位) 存在着 Fe 离子的空位. 样品的晶格存在缺陷. Guigue-Millot 及陈龙武等人在 Fe_3O_4 颗粒的制备中也报道了 A 位与 B 位的 Fe 离子偏离化学计量关系, 而 Sangeeta Kale 等人在 Fe_3O_4 薄膜的报道中也发现了类似的现象^[13-15]. 由图谱中 B 位对应谱线的峰宽和化学位移可知 B 位包含 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} , A 位则由 Fe^{3+} 占据. 虽然样品的 B 位存在着 Fe 离子的空位, 但是 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 在 A 位和 B 位的分布仍和块体 Fe_3O_4 中的一致.

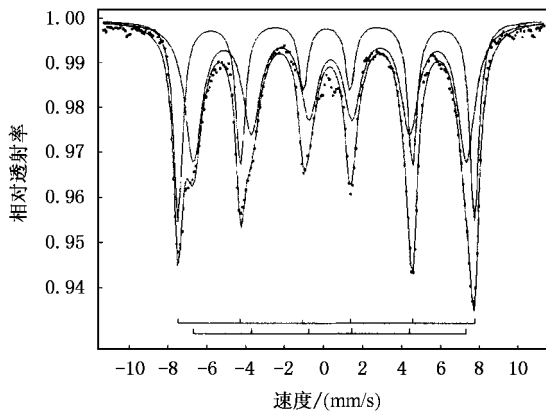


图 3 H_2O_2 氧化法制备的样品室温下的穆斯堡尔谱

表 1 H_2O_2 氧化法制备的 Fe_3O_4 颗粒的主要穆斯堡尔谱参数

峰位	内磁场 /T	峰面积 /%	四极矩 / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	化学位移 / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$
A	47.9	38	0.00	0.14
B	44.2	62	0.00	0.35

3.3. 磁性的比较

以下我们称用 H_2O_2 氧化法制备的样品为样品 A, 共沉淀法制备的样品为样品 B. 由图 3 的穆斯堡

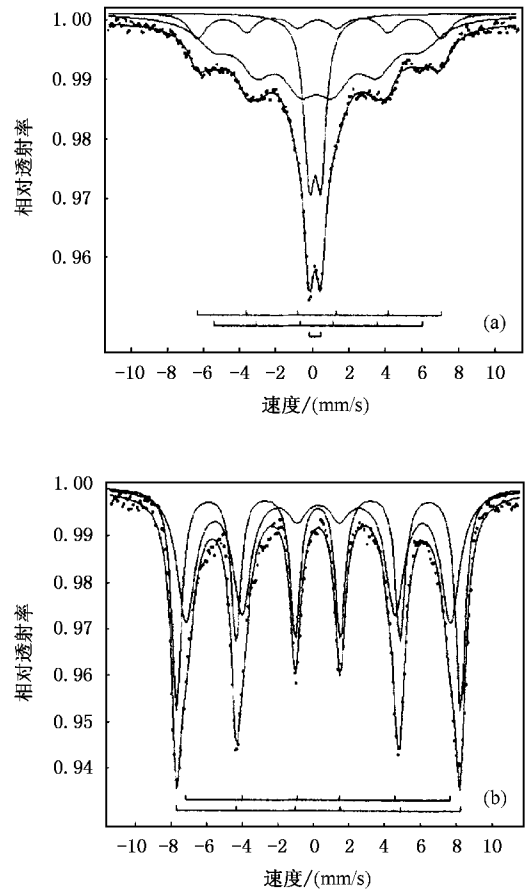


图 4 共沉淀法所得样品 (a) 室温和 (b) 80K 的穆斯堡尔谱

尔谱图可知样品 A 在室温下对应两套六线谱, 而样品 B 与样品 A 在室温下的穆斯堡尔图谱 (图 3) 相比, 六线谱明显展宽, 并且出现了一套双峰. 由于 Fe_3O_4 颗粒的单畴临界尺寸约为 128nm ^[16], 本文中的样品 A 与样品 B 均为单畴颗粒. 在穆斯堡尔谱测量中, 如果颗粒磁化反转的弛豫时间 τ 小于观测时间, 颗粒将表现为磁无序, 显超顺磁性, 对应的谱线为双峰或单峰. 如果颗粒磁化反转的弛豫时间 τ 大于观测时间, 颗粒则表现为磁有序, 对应的谱线为分裂的六线谱. 磁性颗粒的弛豫时间与尺寸的关系为

$$\tau = \tau_0 \exp(KV/k_B T) \quad (1)$$

τ_0 是时间常数, 约为 10^{-10}s , k_B 为波尔兹曼常数, K 是磁晶各向异性常数^[17]. 因此, 磁性单畴颗粒有一超顺磁临界尺寸 V_c . 当颗粒的尺寸小于其临界尺寸 V_c 时, 显超顺磁性, 对应的穆斯堡尔谱为单峰或双峰. 当颗粒的尺寸大于其临界尺寸 V_c 时, 显铁磁性或亚铁磁性, 对应的穆斯堡尔谱线为分裂的六线谱.

样品 A 颗粒体积较大, 磁化反转弛豫时间也相应较大, 表现为磁有序, 对应两套六线谱. 而样品 B

的平均尺寸只有 9nm, 磁化反转弛豫时间也相应较小. 穆斯堡尔谱除了两套展宽的六线谱, 还出现了对应超顺磁态的双峰. 这是由于我们的样品尺寸分布并不均匀所致. 由 (1) 式可知不同大小的颗粒对应着不同的弛豫时间, 图 4(a) 谱线中的双峰对应弛豫时间 τ 小于穆斯堡尔谱仪的观测时间的颗粒, 而六线谱则对应弛豫时间 τ 大于观测时间的颗粒, 它们在室温下仍表现为磁有序^[18]. 图中六线谱的展宽也进一步说明了样品的尺寸分布不均. 图 4(b) 为样品 B 在 80K 下所得的穆斯堡尔谱, 由 (1) 式可知温度降低弛豫时间 τ 增大, 图谱中双峰消失, 转变为较窄的两套六线谱, 样品完全转变为磁有序态.

图 5 为样品 A 和样品 B 室温下的磁滞回线. 两种样品矫顽力均接近 0. 样品 A 在 1 T 的外场下已

饱和, 饱和磁化强度为 $67 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$, 而样品 B 的磁化强度随着外场增大持续增加, 在 1T 的外场下仍未饱和, 仅为 $46 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$. 块体 Fe_3O_4 室温下的饱和磁化强度为 $92 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$, 样品 A 的饱和磁化强度与之相比小许多. 从样品 A 的穆斯堡尔谱测量结构可知其八面体位存在 Fe 离子的空位, 晶体结构存在缺陷, 所以可能是由于制备工艺导致的晶体缺陷明显地降低了样品的饱和磁化强度. 相对于样品 A 样品 B 很难磁化到饱和, 且在 1T 下只有 $46 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 的磁化强度. 可能是因为样品 B 的尺寸较小, 室温下具有超顺磁性, 致使该样品比样品 A 更难磁化到饱和; 且样品 B 的表面相所占比例较大, 表面的自旋倾斜也会使样品的磁化强度降低.

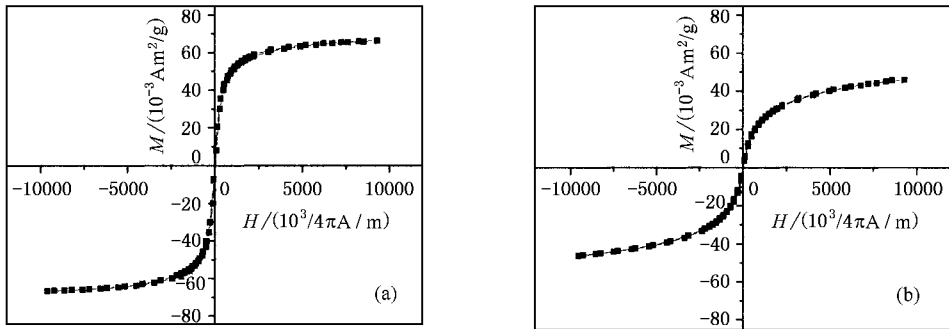


图 5 样品 A (a) 和样品 B (b) 室温下的磁滞回线

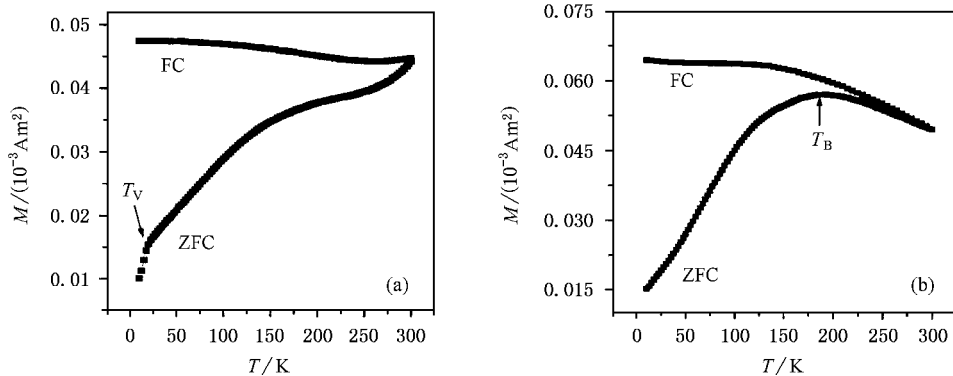


图 6 样品 A (a) 和样品 B (b) 的 FC 和 ZFC 曲线, 外加磁场为 $50 \times \text{kA}/4\pi\text{m}$

图 6 为样品 A 和样品 B 在有场冷却和零场冷却下磁矩随温度变化的曲线, 外加磁场为 $50/4\pi \times 10^3 \text{ A/m}$. 在样品 A 的零场冷却曲线中, 磁矩随着温度降低而逐渐减小. 到达 20K 时, 磁矩则开始急速减小, 出现了转变. 该转变对应于样品 A 的 Verwey 转变 (图 6(a)), 但它远小于块体 Fe_3O_4 的 Verwey 转

变温度 ($T_V \approx 120\text{K}$)^[19], 而样品 B 在测量范围内没有出现 Verwey 转变. 表明 Verwey 转变可能和样品尺寸有一定的关系. Verwey 转变是物体低温下晶体结构的相变, 其物理机理仍在讨论中. 当样品尺寸到纳米量级时, 影响 Verwey 转变的因素变得更多. Goya 等在对不同尺寸 Fe_3O_4 颗粒的磁测量中也得到了

Verwey 转变温度随着尺寸的减小而降低直至消失的结果^[20], Margulies 等人则在 Fe_3O_4 薄膜中也发现了类似的现象^[21]. 另外, 样品中参杂及晶体的缺陷也会影响 Verwey 转变的温度^[22, 23]. 在样品 B (图 6(b)) 的零场冷却曲线中, 磁矩随温度降低先增大后减小, 在 178K 出现了最大值, 该转变温度对应于样品的超顺磁转变温度. 由图可知, 转变温度的峰并不尖锐, 而是有较大的展宽, 且有场冷却和零场冷却曲线在低于 250K 时便开始分离. 这来源于样品的颗粒尺寸分布不均匀^[24]. 而样品 A 在零场冷却中, 磁矩随温度降低而持续减小, 在测量温度范围内没有出现超顺磁转变.

4. 结 论

室温下利用 H_2O_2 氧化 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 胶体成功制备了尖晶石结构的 Fe_3O_4 纳米颗粒. 并用该样品与共沉淀法制备的样品进行了比较. H_2O_2 氧化法得到的 Fe_3O_4 颗粒尺寸约为 18nm, 且分布较均匀, 室温下显示亚铁磁性, 饱和磁化强度可达 $67 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$, 在 20K 出现了 Verwey 转变. 而共沉淀法制备的 Fe_3O_4 颗粒尺寸只有约 9nm, 且分布不均, 室温下具有超顺磁性, 在外磁场为 1T 时磁化强度仅为 $46 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$, 且在测量温度范围内没有观察到 Verwey 转变.

- [1] Qu S C *et al* 1999 *J. Colloid Interface Sci.* **215** 190
- [2] Du Y W *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2775 (in Chinese) [都有为等 2001 物理学报 **50** 2775]
- [3] Aston C 2001 *IEEE Spectrum October* **35** 35
- [4] Wang C W *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2146 (in Chinese) [王成伟等 1999 物理学报 **48** 2146]
- [5] Kumar R V *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 6324
- [6] Lierop J V and Ryan D H 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 3021
- [7] Shen F *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1851 (in Chinese) [沈峰等 2002 物理学报 **51** 1851]
- [8] Lee H S, Lee W C and Furubayashi T 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 5231
- [9] Sugimoto T and Matijevic E 1980 *J. Colloid Interface Sci.* **74** 227
- [10] Mamoud M H *et al* 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **220** 139
- [11] Nishimura K *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 8555
- [12] Evans B J and Hafner S S 1969 *J. Appl. Phys.* **40** 1411
- [13] Sangeeta Kale *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **64** 205413
- [14] Guigue - Millot N *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **64** 7690
- [15] Chen L W and Jiang J S 1991 *Acta Chem. Sin.* **49** 529 (in Chinese) [陈龙武、姜继森 1991 化学学报 **49** 529]
- [16] Kittel C 1946 *Phys. Rev.* **70** 965
- [17] Gittleman J I, Abeles B and Bozowski S 1974 *Phys. Rev. B* **9** 3891
- [18] Menzel M, Šepelák V and Becker K D 2001 *Solid State Ionics* **663** 141
- [19] Gong G Q *et al* 1997 *Phys. Rev. B* **56** 5096
- [20] Goya G F *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 3520
- [21] Margulies D T *et al* 1996 *Phys. Rev. B* **53** 9175
- [22] Brabers V A M 1998 *Phys. Rev. B* **58** 14163
- [23] Gridin V V and Hearne G R 1996 *Phys. Rev. B* **53** 15518
- [24] Luo W L *et al* 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 2721

Method for fabricating Fe_3O_4 nanoparticles using H_2O_2 and its comparison with coprecipitation method

Li Fa-Shen Wang Tao[†] Wang Ying

(Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of the Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 21 October 2004; revised manuscript received 26 November 2004)

Abstract

Fe_3O_4 nanoparticles were successfully synthesized from an aqueous $\text{Fe}(\text{OH})_2$ colloid under nearly neutral condition by oxidizing it with H_2O_2 . The morphology, structure, and magnetic properties were characterized and measured by transmission electron microscopy (TEM), x-ray diffraction (XRD), vibrating sample magnetometer, and superconducting quantum interference devices (SQUID). The TEM image shows that the sample consists of well-dispersed spherical particles with diameter about 18 nm, and has a cubic spinel structure according to XRD. The Mössbauer spectrum at room temperature is fitted using two sextet spectrum corresponding to Fe ions at A site and B site, and the results show that the hyperfine field of the sample is a little smaller than that of bulk value, and crystalline defects exist in the sample. The saturation magnetization of the sample fabricated by using H_2O_2 is $67 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$, and the Verwey transition was observed at 20 K, but the magnetization of the sample fabricated by coprecipitation is only $46 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ when the applied field is 1 Tesla, and the Verwey transition was not observed in our temperature range of measurement. In addition, the superparamagnetic blocking temperature of the sample fabricated by coprecipitation was observed at 178 K.

Keywords: ferrimagnetic, superparamagnetic, Mössbauer spectrum

PACC: 3340, 7550G

[†]E-mail: wangt01@st.lzu.edu.cn