

水热熟化对 Fe_3O_4 纳米颗粒性能的影响

Influence of Hydrothermal Aging on Properties of Fe_3O_4 Nanoparticles

冷 亮, 孙康宁, 赵 琰

(山东大学 液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 济南 250061)

LENG Liang, SUN Kang-ning, ZHAO Yan

(Key Laboratory of Liquid Structure and Heredity of Materials

Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061, China)

摘要: 采用共沉淀法制备纳米 Fe_3O_4 , 并采用水热处理方式使其熟化。利用 X 射线衍射仪(XRD)、透射电镜(TEM)、振动样品磁强计(VSM)对 Fe_3O_4 进行表征。XRD 结果表明, 所制得的 Fe_3O_4 成分均一; 通过 TEM 照片可以看出, 熟化后颗粒结晶度提高, 颗粒尺寸在 20nm 左右; 磁化曲线表明经水热熟化后, Fe_3O_4 磁性能有明显提高。

关键词: Fe_3O_4 ; 纳米颗粒; 水热; 磁性能

中图分类号: O482.54 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0236-03

Abstract: Magnetic Fe_3O_4 nanoparticles prepared by the method of coprecipitation were aged by hydrothermal treatment, and characterized by X-ray diffractometer (XRD), Transmission Electron Microscope (TEM) and Vibrating Sample Magnetometer (VSM). XRD patterns and TEM images respectively showed that the constituent was pure phase of Fe_3O_4 and the crystallinity got improved after aging. The mean size of the particles was found to be about 20nm. It could be seen from the magnetic hysteresis loops that the magnetic properties of Fe_3O_4 nanoparticles improved after hydrothermal aging.

Key words: Fe_3O_4 ; nanoparticle; hydrothermal; magnetic property

四氧化三铁(Fe_3O_4)是一种重要的尖晶石类铁氧化物, 尤其当颗粒尺寸为纳米级时, Fe_3O_4 具有显著的表面效应、小尺寸效应、超顺磁性等性能^[1,2], 使其在核磁共振、电磁波吸收、颜料、磁流体、药物靶向材料等方面有着广阔的应用前景^[3-7]。目前, 纳米 Fe_3O_4 的制备方法比较多, 主要有: 共沉淀法、溶胶-凝胶法、机械球磨法、水热反应等多种方法^[8-11]。在这些方法中, 共沉淀法是一种相对比较简单制备方法。采用共沉淀法制备 Fe_3O_4 过程中, 颗粒的熟化是一个重要的环节, 影响着材料最终的性能。水热处理通常是作为促进水热反应的手段用于 Fe_3O_4 的制备过程中, 而在本工作采用水热处理作为一种熟化方式对 Fe_3O_4 进行熟化, 并对水热熟化对纳米 Fe_3O_4 性能的影响做了简单分析。

1 实验

1.1 纳米 Fe_3O_4 的制备

分别配制 0.1mol/L 的 Fe^{3+} 及 Fe^{2+} 溶液, 在机械搅拌及通 N_2 条件下, 按体积比 1.75:1 倒入三口烧

瓶中, 混合均匀。加入适量聚乙二醇 6000 (PEG-6000), 搅拌使混合均匀。然后滴加 NaOH 溶液, 至溶液 pH 为 9, 得到黑色沉淀。静置一定时间, 移去上层清液。取 25mL 悬浮液置于水热反应釜(35mL)中, 分别在 140, 160, 180, 200 $^{\circ}\text{C}$ 下水热处理 4h, 使其熟化。去除表面氧化的红棕色颗粒, 将最终的黑色沉淀进行减压抽滤, 用蒸馏水及无水乙醇反复洗涤, 去除表面的表面活性剂及杂质离子。在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥, 研磨过筛, 得到 Fe_3O_4 颗粒。

1.2 纳米 Fe_3O_4 的表征

分别采用 X 射线衍射仪(RIGAKU D/MAX-A)和透射电镜(HITACHI-2500)对颗粒物相及形貌进行分析表征; 采用振动样品磁强计(Lake Shore 7410)对 Fe_3O_4 的磁性能进行测定。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是 Fe_3O_4 水热熟化前后的 X 射线衍射图。

图 1a 是 Fe₃O₄ 标准衍射图谱, 图 1b, c, d, e, f 分别为产物熟化前和经过 140, 160, 180, 200 °C 水热处理 4h 后的 XRD 图谱。与尖晶石结构四氧化三铁谱线 (JCPDS85-1436) 进行对比, 可以看出, 所制备颗粒主晶相为 Fe₃O₄。对比水热熟化前后 Fe₃O₄ 的衍射图谱可以看出, 水热处理后 Fe₃O₄ 的衍射峰变得尖锐, 衍射强度明显增大, 表明其结晶程度提高, 而且 (111), (222) 和 (422) 晶面的衍射峰也变得突出明显。这主要是由于在密闭的反应釜中, 形成高温高压的条件, 有利于 Fe₃O₄ 的结晶。

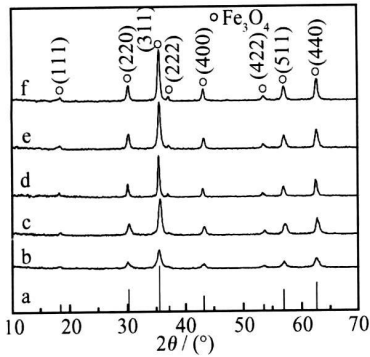


图 1 不同熟化条件下 Fe₃O₄ 的 XRD 图谱
Fig 1 XRD spectrums of Fe₃O₄ under different aging conditions

2 2 TEM 分析

水热熟化前后所得 Fe₃O₄ 纳米颗粒的 TEM 图像如图 2 所示。图 2a, b, c, d, e 分别为水热处理前以及在 140, 160, 180, 200 °C 熟化 4h 后 Fe₃O₄ 的透射电镜照片。从图中可以看出, 未经熟化的 Fe₃O₄ 颗粒成形不好, 边界不明显, 呈现出无定形形态, 颗粒之间粘连在一起。经水热熟化处理后 Fe₃O₄ 结晶度提高, 且随着水热处理温度升高, Fe₃O₄ 颗粒的结晶度增大, 成形越好, 200 °C 熟化 4h 后出现了少量四方形的大颗粒。经水热熟化后颗粒尺寸在 20nm 左右, 由于纳米颗粒具有较高的表面能, Fe₃O₄ 颗粒出现了不同程度的团聚。

2 3 磁性能分析

在不同条件下熟化所得 Fe₃O₄ 纳米颗粒的磁性能曲线如图 3 所示, 曲线中比饱和磁化强度 (M_s) 值见表 1。图 3a, b, c, d, e 分别为水热处理前以及在 140, 160, 180, 200 °C 熟化 4h 后所得 Fe₃O₄ 的磁滞回线。可以明显的看出, 熟化前 Fe₃O₄ 纳米颗粒的矫顽力 (H_c) 及剩余磁化强度 (M_r) 很小, 表现出超顺磁性。这是因为熟化前颗粒尺寸较小, Fe₃O₄ 由单磁畴组成, 其热能与各向异性性能相当, 外磁场撤销后, 由于热振动影响, 使磁矩不能固定在易磁化方向上, 热平衡状态可以

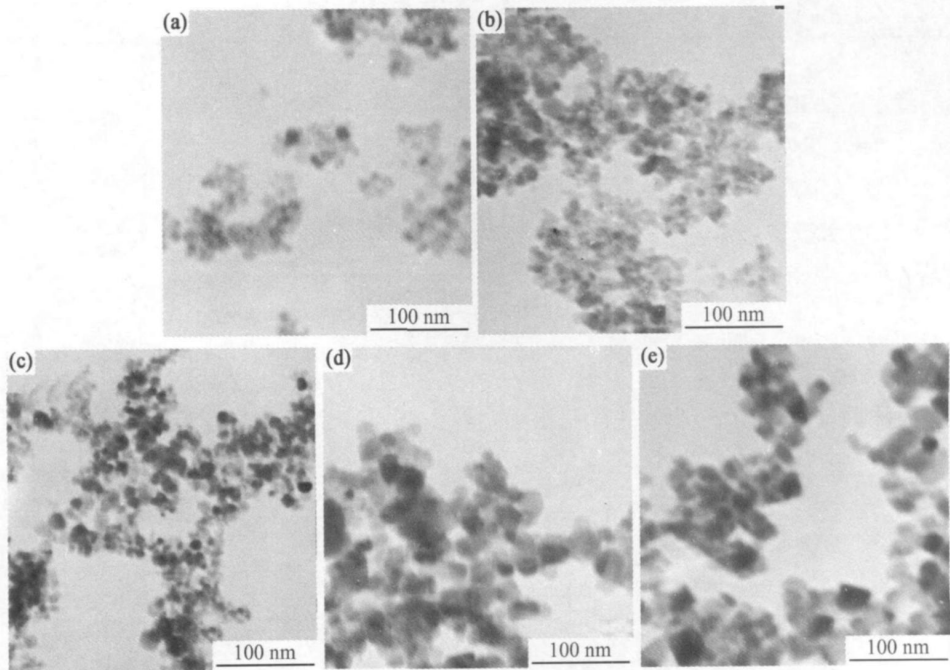


图 2 水热熟化前(a)后(b), (c), (d), (e) Fe₃O₄ 的 TEM 图
Fig 2 TEM images of Fe₃O₄ before (a) and after (b), (c), (d), (e) hydrothermal

在合理的时间内建立起来, 从而表现出超顺磁性^[12, 13]。而经过水热熟化后, 颗粒尺寸增大, 矫顽力

和剩余磁化强度随之增大, 超顺磁性降低。
对比 M_s 值可以看出, 水热熟化后的 Fe₃O₄ 磁性能

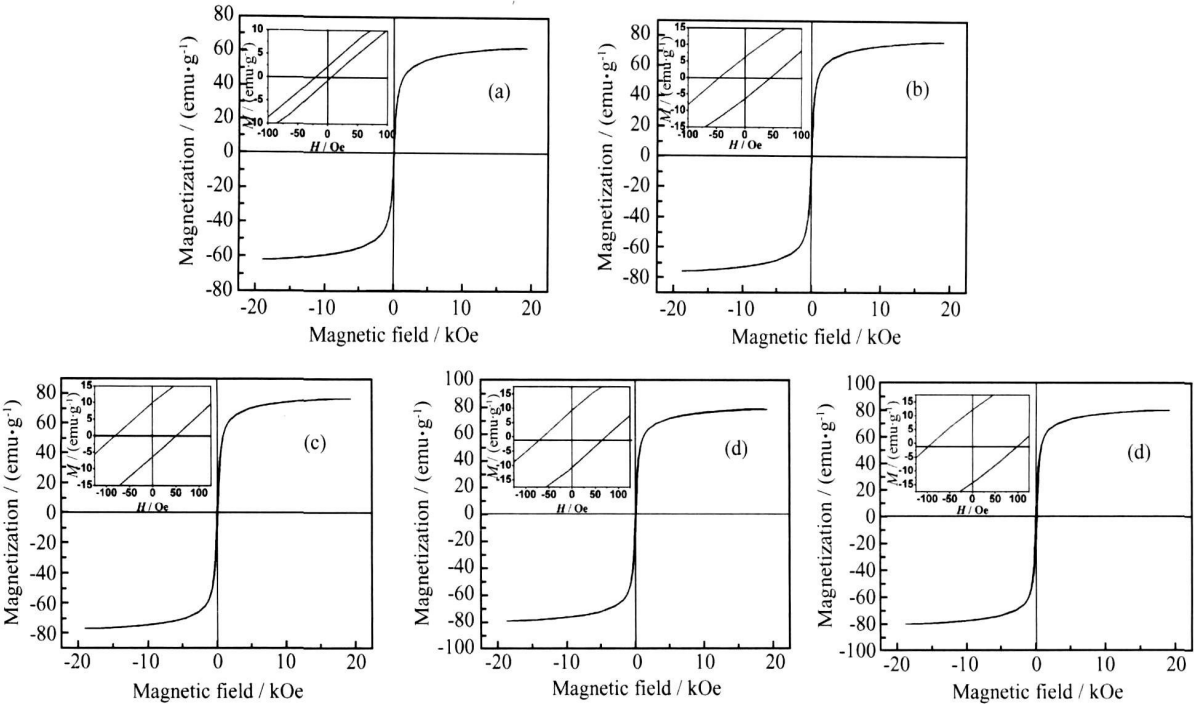


图 3 不同熟化条件下 Fe₃O₄ 的磁滞回线

Fig 3 Magnetic hysteresis loops of Fe₃O₄ under different aging conditions

表 1 不同熟化条件下 Fe₃O₄ 的磁性能参数

Table 1 Specific saturation magnetization of Fe₃O₄ under different aging conditions

Parameter	Aging method	Without aging	140℃, 4h	160℃, 4h	180℃, 4h	200℃, 4h
Specific saturation magnetization $M_s / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$		62.2	76.2	77.1	79.2	80.0

有明显提高,且随着水热熟化温度的升高,Fe₃O₄ 的比饱和和磁化强度增大。200℃水热熟化 4h 后, M_s 达到 80emu/g。这是因为经熟化处理后,颗粒结晶度高,使得表面的缺陷及无磁性层减少,Fe-O-Fe 键的交换作用增加,从而使得材料的性能提高^[14]。

3 结论

- (1) 采用共沉淀法制备出纳米 Fe₃O₄, 并采用水热处理使其熟化。
- (2) XRD, TEM 结果表明, 熟化后的 Fe₃O₄ 纳米颗粒结晶度提高, 所制备颗粒的尺寸在 20nm 左右。从磁滞回线可以看出, 熟化后的 Fe₃O₄ 磁性能提高, 200℃水热熟化 4h 后, M_s 达到 80emu/g。可以看出, 水热处理是纳米 Fe₃O₄ 制备过程中一种较好的熟化方法。

参考文献

[1] LESLIE-PELECKY D L, RIEKE T D. Magnetic properties of nanostructured materials[J]. Chemistry of Materials, 1996, 8:

1770- 1783.

[2] HOU D L, DU Z X, YUE C X, et al. Studies on magnetic after-effect of Fe₃O₄ nanoparticles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 429: 40- 45.

[3] OWENS F J. Ferromagnetic resonance of magnetic field oriented Fe₃O₄ nanoparticles in frozen ferrofluids[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2003, 64: 2289- 2292.

[4] WEI J, LIU J H, LI S M. Electromagnetic and microwave absorption properties of Fe₃O₄ magnetic films plated on hollow glass spheres [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, 312: 414- 417.

[5] GUSKOS N, PAPADOPOULOS G J, LIKODIMOS V, et al. Photoacoustic, EPR and electrical conductivity investigations of three synthetic mineral pigments: hematite, goethite and magnetite[J]. Materials Research Bulletin, 2002, 37: 1051- 1061.

[6] Kholmetskii A L, Vorobyova S A, Lesnikovich A I, et al. A novel route for the preparation of magnetic fluids[J]. Materials Letters, 2005, 59: 1993- 1996.

[7] AZARMI S, ROA W H, L BENBERG R. Targeted delivery of nanoparticles for the treatment of lung diseases[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2008, 60: 863- 875.

金纤维的 $F(T)$ 值都随相对结晶度的提高而增大,表明聚合物随着相对结晶度的提高结晶越来越困难。

(2) UHMWPP/UHMWPE 合金纤维结晶时的活化能 ΔE 值随着 UHMWPE 含量的增加而降低,表明 UHMWPE 起到了成核剂的作用,使 UHMWPP/UHMWPE 合金纤维结晶更加容易,熔融温度降低。

参考文献

- [1] IVAN'KOVA E, KRUMOVA M, MYASNIKOVA L, et al. Time-resolved X-ray scattering studies of creep in oriented UHMWPE film [J]. *Polymer*, 2006, 47(15): 5623–5629.
- [2] KRISTIANSEN M, TERVOORT T, SMITH P. Synergistic gelation of solutions of isotactic polypropylene and bis-(3,4-dimethyl benzylidene) sorbitol and its use in gel processing [J]. *Polymer*, 2003, 44(19): 5885–5891.
- [3] KRISTIANSEN M, TERVOORT T, SMITH P, et al. Mechanical properties of sorbitol-clarified isotactic polypropylene: Influence of additive concentration on polymer structure and yield behaviour [J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 10461–10465.
- [4] OZAWA T. Kinetics of non-isothermal crystallization [J]. *Polymer*, 1971, 12(3): 150–158.
- [5] 刘结平,莫志深,蔡玉臣,等. 聚氧化乙烯(PEO)/聚双酚 A 羟基

醚(PBHE) 共混体系的非等温结晶动力学[J]. *高分子学报*, 1993, 1: 1–6.

- [6] LIU T, MO Z, WANG S, et al. Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone) [J]. *Polymer Engineering and Science*, 1997, 37(3): 568–575.
- [7] KISSINGER H. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis [J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1956, 57(4): 217–221.
- [8] 杨柳. β 型成核剂对 PP 结晶行为的影响[J]. *合成树脂及塑料*, 2007, 24(2): 5–9.
- [9] SMOOK J, PENNINGS J. Influence of draw ratio on morphological and structural changes in hot-drawing of UHMW polyethylene fibres as revealed by DSC [J]. *Colloid and Polymer Science*, 1984, 262: 712–722.

基金项目: 上海市重点学科建设项目资助(B603)

收稿日期: 2008-06-25; 修订日期: 2008-08-21

作者简介: 庄园园(1983—), 女, 硕士研究生, 研究方向为高性能纤维及材料改性, 联系地址: 上海东华大学材料科学与工程学院(201620)。E-mail: estate.yy@mail.dhu.edu.cn

通讯作者: 王依民, E-mail: ymw@dhu.edu.cn

(上接第 238 页)

- [8] WU J H, KO S P, LIU H L, et al. Sub 5nm Fe_3O_4 nanocrystals via coprecipitation method[J]. *Colloids and Surfaces A: Physico-chem Eng Aspects*, 2008, 313–314: 268–272.
- [9] XU J, YANG H B, FU W Y, et al. Preparation and properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 309: 307–311.
- [10] GOYA G F. Handling the particle size and distribution of Fe_3O_4 nanoparticles through ball milling[J]. *Solid State Communications*, 2004, 130: 783–787.
- [11] FAN R, CHEN X H, GUI Z, et al. A new simple hydrothermal preparation of nanocrystalline magnetite Fe_3O_4 [J]. *Materials Research Bulletin*, 2001, 36: 497–502.
- [12] HONG R Y, LI J H, WANG J, et al. Comparison of schemes for preparing magnetic Fe_3O_4 nanoparticles[J]. *China Particology*, 2007, 5: 186–191.

- [13] MENG J H, YANG G Q, YAN L M, et al. Synthesis and characterization of magnetic nanometer pigment Fe_3O_4 [J]. *Dyes and Pigments*, 2005, 66: 109–113.

- [14] HONG R Y, PAN T T, LI H Z. Microwave synthesis of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles used as a precursor of nanocomposites and ferrofluids[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, 303: 60–608.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50672051)

收稿日期: 2008-06-25; 修订日期: 2008-08-28

作者简介: 冷亮(1983—), 男, 硕士研究生, 主要从事生物材料的研究, 联系地址: 山东大学南校区材料学院工程陶瓷实验室(250061)。E-mail: lengliang123@yahoo.com.cn