

柠檬酸根对纳米 Fe_3O_4 制备及其性能的影响

Effects of Citrate on Preparation and Properties of Nano- Fe_3O_4

陈 洁, 袁铁江

(新疆大学 电气工程学院, 乌鲁木齐 830047)

CHEN Jie, YUAN Tie-jiang

(School of Electrical Engineering, Xinjiang

University, Urumqi 830047, China)

摘要: 采用化学共沉淀法制备了纳米 Fe_3O_4 粉体材料。用溶液吸附法、透射电镜、X 射线衍射仪和古埃磁天平法对添加柠檬酸根前后的纳米 Fe_3O_4 粉体材料的结构及性能进行了表征和分析。结果表明: 添加柠檬酸根制备的纳米 Fe_3O_4 粉体材料的比表面积为 1.499, 晶粒粒径为 8nm, 磁化率为 11.6534, 颗粒度小, 分散性好, 磁性能更高。

关键词: 柠檬酸根; 纳米 Fe_3O_4 ; 共沉淀法

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.06.014

中图分类号: TB138.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)06-0085-05

Abstract: Nano- Fe_3O_4 powder materials were prepared by using chemical co-precipitation method. The structure and properties of nano- Fe_3O_4 powder with citrate and without citrate were characterized and analyzed by solution adsorption, transmission electron microscopy, X-ray diffraction and Gouy magnetic balance method. The results reveal that: the specific surface area of nano- Fe_3O_4 powder which prepared by adding citrate is 1.499, grain particle size is 8nm, magnetic susceptibility is 11.6534, smaller particle size, better dispersion and strong magnetic performance.

Key words: citrate; nano- Fe_3O_4 ; co-precipitation method

纳米 Fe_3O_4 被广泛应用于磁性复合膜等材料的制备^[1,2], 这些材料的性能不仅取决于其化学成分, 还与纳米 Fe_3O_4 粒子的结构和形貌密切相关。纳米 Fe_3O_4 粒子的制备及其性能受所采用的制备方法影响较大^[3,4], 也与材料制备过程中添加辅助制剂的种类有关^[4-7], 但是文献[3-7]均没有系统地比较研究柠檬酸根等辅助制剂对纳米 Fe_3O_4 材料制备及其性能的影响。本研究用共沉淀法制备 Fe_3O_4 纳米粉体, 用同样方法制备加入柠檬酸根的 Fe_3O_4 纳米粉体, 对添加柠檬酸根前后的纳米 Fe_3O_4 样品进行比表面积、TEM、XRD 和磁化率测定, 通过对比探讨柠檬酸根对纳米 Fe_3O_4 材料制备及其性能的影响。

1 实验

1.1 实验原料

六水合氯化铁, 分析纯, 天津福晨化学试剂厂; 七

水合硫酸亚铁, 分析纯, 上海场南化工厂; 氢氧化钠, 分析纯, 天津百世化工有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 天津永大化学试剂开发中心; 柠檬酸三铵, 分析纯, 天津福晨化学试剂厂。

1.2 实验方法

1.2.1 不添加柠檬酸根制备 Fe_3O_4 粉体

将 FeSO_4 和 FeCl_3 溶液按摩尔比 1 : 1.8 搅拌混合, 加热搅拌升温至 30℃。恒温条件下, 搅拌同时滴加 2mol/L 的 NaOH 溶液至 pH = 12, 将其转移到 70℃ 的恒温水浴中晶化 1h。反应结束后, 分离出磁性颗粒。用去离子水和无水乙醇交替洗涤多次, 除去其中的杂质离子。最后将湿的产物放入 70℃ 的真空干燥箱中烘干 8h 得到 Fe_3O_4 粉体样品。

1.2.2 添加柠檬酸根制备 Fe_3O_4 粉体

将 FeSO_4 和 FeCl_3 按摩尔比 1 : 1.8 加入到 250mL 烧杯中搅拌溶解在预先通氮气 30min 的蒸馏水中, 将烧杯放入 60℃ 的恒温水浴中, 向溶液中加入柠檬酸三

铵,使得溶液中 $n_{(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}/n_{(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})} = 0.25$ 。用 NaOH 溶液调节其 pH 值 9~10,并在整个反应过程中通氮气 2h,反应完成后,向 Fe_3O_4 溶液中加入等体积的丙酮溶液,随后胶体发生凝絮。将凝絮液在离心机中高速离心 10min 后,倒掉上层清液,用丙酮和水的混合液洗涤下层沉淀 3 次,除去过量的 NH_4^+ 和 Na^+ 。清洗过的沉淀放入 60℃ 的真空干燥箱中干燥 8h 后得到 Fe_3O_4 粉体样品。

1.3 性能测试

比表面积测定:用次甲基蓝作为吸附质,UV1800-SPC 型紫外分光光度计(工作波长 665nm)测定亚甲基蓝溶液吸光度,然后采用溶液吸附法,ST-03A 型比表面测定仪测定所制备的 Fe_3O_4 粉体的比表面积。表面形貌分析:用 H-600 型透射电子显微镜(加速电压为 75kV)对样品的表面形貌进行分析;XRD 分析:用 D/MAX-III C 型 X 射线衍射仪进行 XRD 分析,Cu 靶,电压 40kV,电流 30mV,扫描范围 10~90°,步长 0.02°;磁性能分析:用 FD-TX-FM-A 型古埃磁天平测试样品磁化率。

2 结果与分析

2.1 柠檬酸根对纳米 Fe_3O_4 粒子比表面积的影响

水溶性染料的吸附作用用于测定比表面积,所有染料中次甲基蓝具有最大的吸附倾向,在一定浓度范围内,大多数固体对次甲基蓝的吸附是单分子层,符合朗谬尔吸附理论,因此本工作采用次甲基蓝溶液吸附法测定比表面积。首先通过实验绘制了工作波长为 665nm 时的次甲基蓝标准溶液工作曲线,如图 1 所示。分别称取一定质量的添加柠檬酸根前后制得的两种 Fe_3O_4 粉体样品,加入 40g 浓度为 2g/L 左右的次甲基蓝原始溶液,在振荡器上振荡 1h 后离心分离,用上清液配成 100mL 的溶液,在工作波长 665nm 下测其吸光度,不同质量下的样品的浓度列于表 1。每个

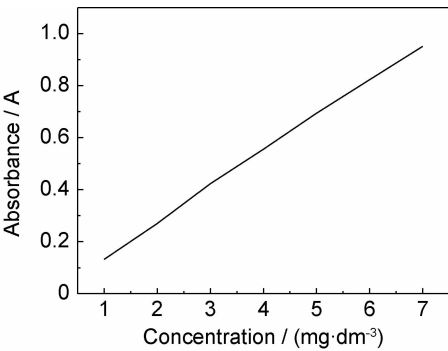


图 1 次甲基蓝标准溶液的工作曲线图

Fig. 1 Working curve of hypo-cymene blue's standard liquid

表 1 测试样品的吸光度和浓度

Table 1 The absorbency and concentration of tested sample

	Original liquid	A	B	C	D
Quality/g	0.200	0.0997	0.1025	0.1043	0.1005
Absorbance/A	0.895	0.8570	0.8740	0.6890	0.6810
Concentration/ (mg·dm ⁻³)	6.500	6.2390	6.3630	5.0160	4.9580

样品做两次平行实验。A、B 为不添加柠檬酸根的 Fe_3O_4 粉体样品,C、D 为不添加柠檬酸根的 Fe_3O_4 粉体样品。最后根据计算比表面积的公式^[8],计算出样品的比表面积,如表 2 所示。

表 2 自制纳米 Fe_3O_4 的比表面积

Table 2 Specific surface area of self-made nano Fe_3O_4

Quality of sample	A	B	C	D	Nano Fe_3O_4 with citric acid radical
SA/(m ² ·g ⁻¹)	0.2715	0.1499	1.470	1.527	0.2107

比表面积(SA)是指单位质量(或单位体积)的物质所具有的表面积,其数值与分散粒子的大小有关,一般地,粒子的粒径越小,比表面积越大。对比表 2 中两种样品的比表面积的测定数据可以得到:加入柠檬酸根的比表面积为 1.499,不加柠檬酸根比表面积为 0.210,可以看出加入柠檬酸根的颗粒度更小,表明柠檬酸根对纳米 Fe_3O_4 晶粒的生长有较强的抑制作用。

2.2 柠檬酸根对纳米 Fe_3O_4 沉淀粒径的影响

2.2.1 透射电镜分析

图 2 为不添加柠檬酸根制备的纳米 Fe_3O_4 粉体的 TEM 图,图中粒子呈棒状,粒子的直径为 14~28nm;图 3 是添加柠檬酸根制备的纳米 Fe_3O_4 粉体的 TEM 图,图中粒子基本呈球形,粒子的直径约为 8nm。对比图 2 和图 3 可以得到:添加了柠檬酸根制备的纳米 Fe_3O_4 粒子的粒径较小、粒径的一致性较好,同时粒子的分散性更好。这是由于柠檬酸根在纳米 Fe_3O_4 粒子生长的过程中抑制了粒子团聚长大,进一步证实和

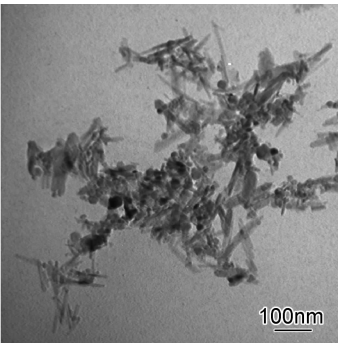


图 2 纳米 Fe_3O_4 的 TEM 图

Fig. 2 TEM image of nano- Fe_3O_4

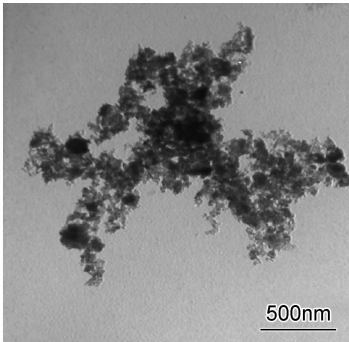


图 3 加入柠檬酸根的纳米 Fe_3O_4 TEM 图

Fig. 3 TEM image of nano- Fe_3O_4 with citric acid radical

完善了文献[3—5]的结论:柠檬酸根吸附在 Fe_3O_4 粒子表面,产生了静电斥力的作用,有利于获得粒径分布均匀、具有良好分散性的 Fe_3O_4 粒子。

2. 2. 2 X 射线衍射分析

图 4 为不添加柠檬酸根制备的纳米 Fe_3O_4 粉体 XRD 图谱,将图中的衍射结果与 Fe_3O_4 的 X 射线衍射标准数据卡(75-1609)比较,比较结果见表 3,由表 3 可知两者衍射峰对应的衍射角吻合。进一步将图中的衍射结果与 Fe_2O_3 的 X 射线衍射标准数据卡(33-0664)比较,比较结果见表 4,由表 4 可知两者衍射峰对应的衍射角吻合。这表明制得的样品粒子中既含有立方晶系的 Fe_3O_4 晶粒,还含有三角晶系的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒,说明在样品制备过程中部分 Fe_3O_4 中的 Fe^{3+} 被氧化成了 Fe_2O_3 。

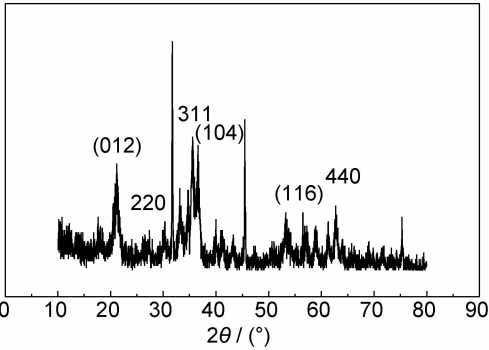


图 4 不添加柠檬酸根样品粉体的 XRD 图谱

Fig. 4 The XRD pattern of sample powder without added citrate

表 3 样品和标准立方晶型 Fe_3O_4 的 X 射线衍射相关数据
Table 3 The XRD data of sample and standard cube crystal Fe_3O_4

<i>hkl</i>	Cube crystal style		Sample	
	standard Fe ₃ O ₄			
	<i>2θ</i> /(°)	<i>d</i> /nm	<i>2θ</i> /(°)	<i>d</i> /nm
311	35.40	0.2532	35.40	0.2531
440	62.50	0.1485	62.50	0.1484
220	30.40	0.2967	30.40	0.2968
400	43.66	0.2099	43.66	0.2098

表 4 样品和标准 Fe_2O_3 的 X 射线衍射相关数据

Table 4 The XRD data of sample and standard Fe_2O_3

<i>hkl</i>	Standard Fe_2O_3		Sample Fe_2O_3	
	$2\theta/(^{\circ})$	<i>d</i> /nm	$2\theta/(^{\circ})$	<i>d</i> /nm
104	35.5	0.2692	35.5	0.2700
110	34.5	0.2511	34.5	0.2519
116	54.5	0.1692	54.5	0.1694
024	49.5	0.1838	49.5	0.1841
012	24.5	0.3676	24.5	0.3684

图 5 为添加柠檬酸根制备的纳米 Fe_3O_4 粉体衍射图谱,将图中的衍射结果与 Fe_3O_4 的 X 射线衍射标准数据卡(75-1609)比较,比较结果见表 5,由表 5 可知两者衍射峰对应的衍射角吻合,表明制得的样品粒子中主要为立方晶系的 Fe_3O_4 晶粒,结合图 5 和表 6 可知样品中除了立方晶形的 Fe_3O_4 晶粒,其中还有正交晶型的 Fe_3O_4 存在,这说明样品制备过程中立方晶形的 Fe_3O_4 产生了畸变,晶胞的 a, b, c 之中的任两个轴的方向上产生伸缩变化,形成了正交晶型的纳米 Fe_3O_4 。

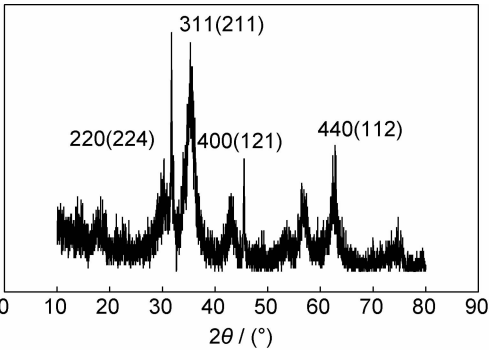


图 5 加入柠檬酸根的纳米 Fe_3O_4 的 XRD 图谱

Fig. 5 The XRD pattern of nano- Fe_3O_4 with added citrate

表 5 样品和标准立方晶型 Fe_3O_4 的 X 射线衍射相关数据
Table 5 The XRD data of sample and standard cube crystal of Fe_3O_4

<i>hkl</i>	Cube crystal style		Sample	
	standard Fe ₃ O ₄			
	2θ/(°)	<i>d</i> /nm	2θ/(°)	<i>d</i> /nm
311	35.40	0.2532	35.40	0.2531
440	62.50	0.1485	62.50	0.1484
220	30.40	0.2967	30.40	0.2968
400	43.66	0.2099	43.66	0.2098

表 6 正交晶型 Fe_3O_4 的 X 射线衍射相关数据
Table 6 The XRD data of orthogonal crystal type Fe_3O_4

<i>hkl</i>	$2\theta/(^{\circ})$	<i>d</i> /nm
211	35.4	0.2524
121	62.5	0.2532
224	30.4	0.1483
112	43.7	0.2965
220	19.2	0.2096
200	36.8	0.2956

加入柠檬酸根制备的纳米 Fe₃O₄ 粉体衍射图谱中的衍射峰峰宽变大,表明柠檬酸根对晶粒的生长有抑制作用。

2.3 柠檬酸根对纳米 Fe₃O₄ 粉体的磁化率影响

本研究采用古埃(Gouy)磁天平法^[10,11]测量样品磁化率。用相对法,即同一样品管在相同的磁场条件下,保证样品的 h, H, H_0 均相同(H 为样品底端与磁场中心平齐处磁场强度($A \cdot m^{-1}$), H_0 为样品顶端处磁场强度($A \cdot m^{-1}$), h 为样品实际高度(cm)),先称量已知 χ_m 的莫尔氏盐标准样品,再称量待测样品,则待测样品的单位质量磁化率可由式(1)计算:

$$\chi_m = \frac{\Delta m_1 - \Delta m_2}{\Delta m_3 - \Delta m_2} \times \frac{m_4}{m_5} \times \frac{9500}{T + 1} \times 10^{-6} \quad (1)$$

式中: χ_m 为单位质量磁化率($cm^3 \cdot g^{-1}$); Δm_1 为样品管加样后在施加磁场前后的称量差(g); Δm_2 为空样品管在施加磁场前后的称量差(g); Δm_3 为莫尔氏盐和空样品管在施加磁场前后的称量差(g); m_4 为莫尔氏盐的质量(g); m_5 为样品的质量(g)。

自制的纳米 Fe₃O₄ 样品磁化率计算结果和分析纯的 Fe₃O₄ 的磁化率列于表 7。由表 7 可知,就单体而言,纳米级的 Fe₃O₄ 的磁化率大于分析纯 Fe₃O₄ 的磁化率,而制备过程中添加了柠檬酸根的纳米 Fe₃O₄ 的磁化率大于未添加柠檬酸根的纳米 Fe₃O₄ 的磁化率。

表 7 Fe₃O₄ 粉体的磁化率

Table 7 Magnetic susceptibility of Fe₃O₄ powder

	Analytical reagent Fe ₃ O ₄	Nano Fe ₃ O ₄ with citric acid radical	Nano Fe ₃ O ₄
Magnetic susceptibility/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	9.7800	11.6534	10.909

3 结论

(1)利用化学共沉淀法制备了添加柠檬酸根后的纳米 Fe₃O₄ 粉体材料。加入柠檬酸根的 Fe₃O₄ 样品的比表面积 1.499 远大于不加柠檬酸根纳米 Fe₃O₄ 样品的比表面积 0.2107,即加入柠檬酸盐可获得粒子直径较小的纳米 Fe₃O₄。

(2)由于柠檬酸根在纳米 Fe₃O₄ 粒子生长的过程中抑制了粒子团聚长大。添加了柠檬酸根制备的纳米 Fe₃O₄ 粒子的粒径 8nm 小于不加柠檬酸根纳米 Fe₃O₄ 粒子的粒径 14~28nm,且粒径的一致性较好,粒子的分散性较好。

(3)反应生成的铁氧化物晶粒完全为立方晶形和

正交晶形的 Fe₃O₄,没有被氧化的现象,计算的晶粒大小为纳米级,与透射电子显微镜表征结果基本吻合。

(4)在没有加入柠檬酸盐的纳米 Fe₃O₄ 的 XRD 图谱上发现,纳米 Fe₃O₄ 被氧化成了三角晶系的 α -Fe₂O₃。这种晶系的 Fe₂O₃ 对产物的磁性能有很大的影响,降低了产物的磁化率和磁性能。

(5)就单体而言,纳米级的 Fe₃O₄ 的磁化率 10.909 大于分析纯 Fe₃O₄ 的磁化率 9.780,而制备过程中添加了柠檬酸根的纳米 Fe₃O₄ 的磁化率 11.6534 大于未添加柠檬酸根的纳米 Fe₃O₄ 的磁化率 10.909。

参考文献

[1] 郑国华,陈洁. 纳米 Fe₃O₄ 粉末及其复合膜的制备与磁性能[J]. 材料保护,2011, 44(12): 69-71.
ZHENG G H, CHEN J. Preparation and magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles and Fe₃O₄ susceptibility composite film[J]. Materials Protection, 2011, 44(12): 69-71.

[2] 章志斌,杜国平,李旺. 冻融法制备微米级 Fe₃O₄/聚乙烯醇磁性水凝胶及其磁力学性能研究[J]. 现代化工,2008, (9): 60-63.
ZHANG Z B, DU G P, LI W, et al. Magneto-mechanical properties of micron Fe₃O₄/polyvinyl alcohol magnetic hydrogels prepared by freezing-thawing method[J]. Modern Chemical Industry, 2008, (9): 60-63.

[3] 汪汉斌,刘祖黎,卢强华,等. 柠檬酸根对纳米 Fe₃O₄ 颗粒的生长及性能的影响[J]. 无机化学学报, 2004, 20(11): 1279-1283.
WANG H B, LIU Z L, LU Q H, et al. Effects of citrate ions on the formation and magnetic property of Fe₃O₄ nanoparticles[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2004, 20(11): 1279-1283.

[4] 邹涛,郭灿雄,段雪,等. 强磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子的制备及其性能表征[J]. 精细化工,2002, 19(12): 707-710.
ZOU T, GUO C X, DUAN X, et al. Preparation and characterization of nano-size Fe₃O₄ particles with strong magnetism[J]. Fine Chemicals, 2002, 19(12): 707-710.

[5] ISHIKAWA T, KATAOKA S, KANDORI K. The influence of carboxylate ions on the growth of β -FeOOH particles[J]. Mater Sci, 1993, 28: 2693-2698.

[6] BEE A, MASSART R, NEVEU S. Synthesis of very fine maghemite particles[J]. MMM, 1995, 149(1/2): 6-9.

[7] KANDORI K, FUKUOKA M, ISHIKAWA T. Effects of citrate ions on the formation of ferric oxide hydroxide particles[J]. Mater Sci, 1991, 26(12): 3313-3319.

[8] 韩笑,王源升. 四氧化三铁/导电聚苯胺纳米核-壳复合材料吸波性能预测[J]. 航空材料学报,2008, 28(4): 82-87.
HAN X, WANG Y S. Microwave absorbing prediction of Fe₃O₄/conductive polyaniline nanocomposites with core-shell structure [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2008, 28(4): 82-87.

[9] 戴道生,钱昆明. 铁磁学[M]. 北京:科学出版社,1987.
DAI D S, QIAN K M. Ferromagnetics [M]. Beijing: Science Press, 1987.

[10] 武汉大学化学与分子科学学院实验中心. 物理化学实验[M].

- 武汉: 武汉大学出版社, 2004.
- Experiment Center of College of Chemistry and Molecular Sciences of Wuhan University. Experiments in Physical Chemistry [M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2004.
- [11] 郑传明, 吕桂琴. 物理化学实验[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2005.
- ZHENG C M, LV G Q. Experiments in Physical Chemistry [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2005.
- [12] 侯铁翠, 李智慧, 卢红霞, 等. 改进的柠檬酸盐溶胶凝胶法制备四方相纳米尺寸钛酸钡粉体[J]. 航空材料学报, 2007, 27(3): 74—76.
- HOU T C, LI Z H, LU H X, et al. Preparation of nanometer crystalline barium titanate powder by improved citrate sol-gel method[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2007, 27(3): 74—76.
- [13] 吴伟, 贺全国, 陈洪, 等. Fe_3O_4 磁性纳米粒子的超声包金及其表征[J]. 化学学报, 2007, 65(13): 1273—1279.
- WU W, HE Q G, CHEN H, et al. Sonochemical gold coating of Fe_3O_4 nanoparticles and its characterizations[J]. Acta Chimica Sinica, 2007, 65(13): 1273—1279.
- [14] 初立秋, 陈煜, 苏温娟, 等. 多聚磷酸钠改性水基 Fe_3O_4 磁流体的制备与表征[J]. 材料工程, 2010, (2): 29—32.
- CHU L Q, CHEN Y, SU W J, et al. Preparation and characterization of water-based Fe_3O_4 magnetic fluid modified by STPP [J]. Journal of Materials Engineering, 2010, (2): 29—32.
- [15] ZHAO Y B, QIU Z M, HUANG J Y. Preparation and analysis of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles used as targeted-drug carriers [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008, 16(3): 451—455.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51467020, 51007077); 新疆大学博士毕业生科研启动基金(BS120129)
- 收稿日期:**2013-08-27; **修订日期:**2014-05-04
- 通讯作者:**陈洁(1975—), 女, 博士, 副教授, 从事电工材料研究, 联系地址: 新疆乌鲁木齐市延安路 1230 号新疆大学南校区电气工程学院(830047), E-mail: xj_cj@163.com
-