

四氧化三铁磁性纳米粒子的合成及表征¹

邱 星 屏

(厦门大学化学化工学院材料科学系 厦门 361005)

摘要 采用滴定水解及 Massart 合成法分别制备了直径在 8 nm 左右的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子, 粒子的结构组成通过 X-射线粉衍射得到证实. 透射电镜研究表明, 由滴定水解法制备的磁性粒子的外形主要为球形, 粒子大小比较均匀, 所有粒子都在 5 ~ 10 nm 之间. 而由 Massart 合成法制备得到的 Fe_3O_4 磁性粒子则呈现从球形到立方体形的多种形态, 并且粒径分布较宽. 磁性测量表明, 由滴定水解及 Massart 合成法合成的 Fe_3O_4 磁性粒子的饱和磁矩分别为 71 和 69 $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$, 仅比块体 Fe_3O_4 的磁性低约 20%.

关键词 纳米粒子, 超顺磁性, 四氧化三铁, 晶体

中国图书分类号 611.62

近年来, 有关磁性纳米粒子的制备方法及其性质的研究受到很大的重视^[1]. 这不仅是因为磁性纳米粒子在基本物理理论上具有特殊的意义, 而且在实际应用中有着广泛的用途. 在磁记录材料方面, 磁性纳米粒子可望取代传统的微米级磁粉, 用于高密度磁记录材料的制备^[2]; 在生物技术领域, 用磁性纳米粒子制成的磁性液体已广泛用于磁性免疫细胞分离^[3], 核磁共振的造影成像^[4], 以及药物控制释放等^[5].

在已报道的各类磁性纳米粒子中, 有关四氧化三铁(Fe_3O_4) 纳米晶体的制备方法及应用研究尤其受到重视^[6~10]. 通过控制适当的反应条件, 人们已经能够制备出直径从几个至几十个纳米的四氧化三铁纳米粒子. 与块体磁性材料不同, 由于纳米粒子的尺寸极小(1 ~ 100 nm), 常常表现出超顺磁性: 即在其磁滞回线上无顽磁和剩磁. 实验上, 四氧化三铁纳米粒子的制备方法主要有两种: 一种是 Massart 水解法^[11], 即将摩尔比为 2 : 1 的三价铁盐(Fe^{3+})与二价铁盐(Fe^{2+})混合溶液直接加入到强碱性的水溶液中, 铁盐在强碱性水溶液中瞬间水解结晶形成四氧化三铁(Fe_3O_4) 纳米晶体. 另一种是滴定水解法^[12,13]. 该方法是将稀碱溶液滴加到摩尔比为 2 : 1 的三价铁盐(Fe^{3+})与二价铁盐(Fe^{2+})混合溶液中, 使铁盐溶液的 pH 值逐步升高, 达到 6 ~ 7 时, 水解生成 Fe_3O_4 纳米晶体.

从以上两种方法的水解过程可以看出, Fe_3O_4 晶体的形成条件是不同的. 为了探讨水解条件对所合成的 Fe_3O_4 纳米粒子的结构和性质的影响, 我们采用上述两种方法分别制备了粒子大小相近的 Fe_3O_4 纳米晶体, 并通过 X-射线粉末衍射(XRD), 透射电子显微镜(TEM)及超导量子干涉仪(SQUID)磁力计对两种粒子的结构形态与磁性进行了测定和比较.

1 实验部分

1.1 磁性纳米粒子的合成

本研究采用氢氧化氨(NH₄OH)溶液水解六水合三氯化铁(FeCl₃ · 6H₂O)与四水合二氯化铁(FeCl₂ · 4H₂O)的混合溶液制备 Fe₃O₄ 纳米粒子. Massart 水解法的制备过程如下^[11]: 称取 0.85 g (3.1 mmol) FeCl₃ · 6H₂O 与 0.30 g (1.5 mmol) FeCl₂ · 4H₂O, 在氮气保护下将上述铁盐溶解于 10 mL 二次蒸馏水中. 在强烈的磁力搅拌下, 将铁盐混合溶液滴加入 200 mL, 1.5 mol/L 的氢氧化氨(NH₄OH) 溶液中. 水解产生的黑色四氧化三铁晶体用磁铁从溶液分离出来, 用蒸馏水洗涤 3 次, 然后分散于 20 mL 蒸馏水中. 四氧化三铁(Fe₃O₄) 在水中的含量, 是从上述分散液中取出部分溶液, 烘干后称重得到. 用滴定水解法制备 Fe₃O₄ 是按照 Molday 的专利方法合成^[12]. 制备过程如下: 称取 0.85 g (3.1 mmol) FeCl₃ · 6H₂O 与 0.30 g (1.5 mmol) FeCl₂ · 4H₂O, 在氮气保护下溶解于 200 mL 二次蒸馏水中. 在强烈的磁力搅拌下, 将 1.5 M 的氢氧化氨(NH₄OH) 溶液缓慢加入上述铁盐的混合溶液中, 当溶液 pH 值升高到 6 ~ 7 时, 铁盐水解产生大量的黑色四氧化三铁晶体粒子. 继续滴加氢氧化氨至 pH = 8, 使水解趋于完全. 四氧化三铁粒子采用以上同样方法分离纯化.

1.2 透射电子显微镜

采用透射电子显微镜(TEM) 直接观测磁性纳米粒子的大小及形态. 所用仪器为 JEOL 100CX 透射电子显微镜. 电子加速电压为 60 ~ 100 kV. 电镜样品是将四氧化三铁纳米晶体粒子的分散液用乙醇稀释后, 滴在涂碳铜网上挥发至干而成.

1.3 X-射线粉末衍射

X-射线粉末衍射(XRD) 在日本理学公司 RD/MAX-RC 转靶 X-射线粉末衍射仪上测定. 采用 Cu(K_α, λ = 0.15406 nm) 靶, 石墨单色器, 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA, 扫描速度 6 °/min.

1.4 磁性测量

纳米粒子的磁性在超导量子干涉仪(SQUID) 磁力计上测定. 磁性分散液放置于内径为 6 mm 的石英管中. 最大磁场强度(H) 为 10⁶ A · m⁻¹. 测量温度为 300 K.

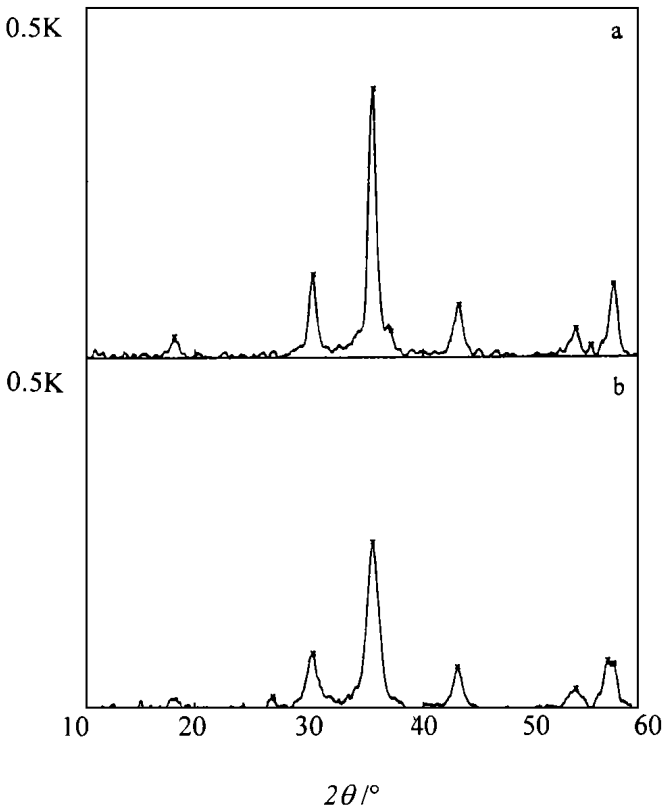


图 1 Fe₃O₄ 纳米粒子的 XRD 谱图

(a) 滴定水解法制备得到的 Fe₃O₄ 晶体粒子

(b) Massart 水解法制备得到的 Fe₃O₄ 晶体粒子

2 结果与讨论

2.1 四氧化三铁纳米晶体粒子的结构与形态

图 1(a) 和(b) 分别示出了由滴定水解法和 Massart 水解法制备得到的 Fe_3O_4 纳米晶体粒子的 XRD 谱图. 图中主要衍射峰的大小和位置与标准 Fe_3O_4 的特征衍射峰相吻合, 表明上述两种粒子为 Fe_3O_4 晶体. 图 1(a) 的衍射峰较尖锐, 而图(b) 的衍射峰则较宽. 说明由滴定水解法制备得到的 Fe_3O_4 纳米粒子的晶体比较粗大或粒径分布比较窄, 而由 Massart 水解法制备得到的 Fe_3O_4 纳米粒子的晶体比较细小或粒径分布比较宽.

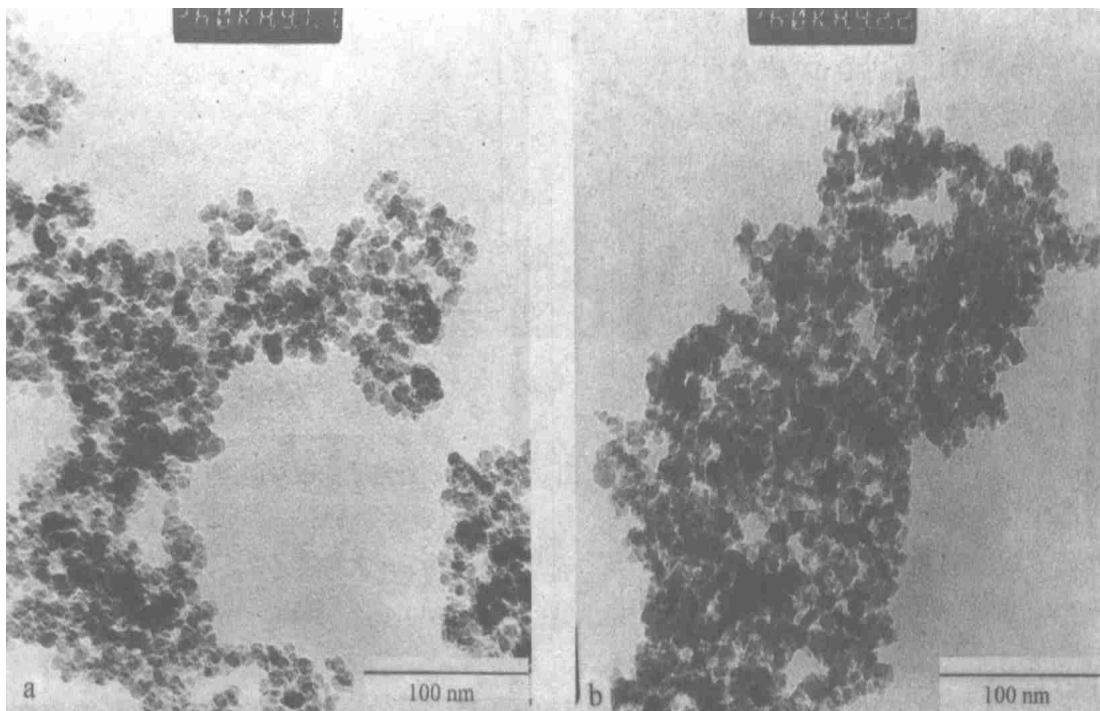


图 2 Fe_3O_4 纳米粒子的 TEM 照片

(a) 滴定水解法制备得到的 Fe_3O_4 晶体粒子

(b) Massart 水解法制备得到的 Fe_3O_4 晶体粒子

Fig. 2 TEM photographs of Fe_3O_4 nano-particles

图 2(a) 和(b) 分别示出了由滴定水解法和 Massart 水解法制备得到的四氧化三铁纳米粒子的透射电子显微镜照片. 从图 2(a) 可以看出, 由滴定水解法制备得到的 Fe_3O_4 纳米粒子主要为球形结构. 粒子大小均匀. 粒子的直径均在 5 ~ 10 nm 之间. 平均直径约为 8 nm. 从图 2(b) 可以看出, 由 Massart 方法水解得到的 Fe_3O_4 纳米粒子的外形不很规则, 包含从球形到立方体之间的多种形态的粒子. 虽然粒子的平均直径与滴定水解法制备的 Fe_3O_4 粒子差不多, 但粒子大小分布不如前者均匀, 包含一些直径小于 5 nm 及大于 10 nm 的颗粒. 由 Massart 水解法合成的 Fe_3O_4 晶体粒子的不规则性, 在文献中亦有相应的报道. M. A. Correa-Duarte 等人^[8]用 $\text{FeCl}_3/\text{FeSO}_4$ 混合溶液在 0.7 mol/L 的 NH_4OH 中水解, 得到的 Fe_3O_4 纳米粒子呈现

球形、椭球形及立方形等多种形态. 粒子的平均直径为 12 nm. 另外, B. Denizot 等人报道^[9], 将铁盐混合溶液加入到四甲基氢氧化铵(C(CH₃)₄OH)水溶液中水解, 得到的粒子主要为立方体形的 Fe₃O₄ 纳米晶体. 粒子直径分布在 2 ~ 20 nm 之间. 该水解法所得晶体的不规则性, 可能与其水解速度快, 水解时浓度不均匀有关.

3.2 四氧化三铁纳米粒子的磁性

图 3 示出了由滴定水解法和 Massart 方法制备的 Fe₃O₄ 纳米粒子在 300 K 的磁滞回线. 可以看出, 两种粒子的磁滞回线均无顽磁和剩磁. 这表明上述两种四氧化三铁纳米粒子都具有超顺磁性. 从磁滞回线还可以看出, 由滴定水解法制得的磁性粒子的饱和磁矩(σ_s)略高于 Massart 方法制得的磁性粒子, 但相差不大. 两者在 300 K 的 σ_s 分别为 71 和 69 m · A²/kg (emu/g), 与 R. F. Ziolo 制备得到的直径在 5 ~ 10 nm 之间的 γ -Fe₂O₃ 纳米粒子的饱和磁矩相近 (69 emu/g)^[11]. 这一数值略低于 C. Gruttner 等报道的直径为 30 nm 的 Fe₃O₄ 粒子的饱和磁矩(73 ~ 78 emu/g)^[14]. 这是由于纳米粒子的量子尺寸效应所致^[15]. 在纳米尺度内, 粒子的直径减小, 饱和磁矩亦相应地降低. 另外, 与块体 Fe₃O₄ 的饱和磁矩(90 emu/g) 的比较可知, 本研究合成的纳米粒子的磁性仅比块体 Fe₃O₄ 的磁性低 20% 左右.

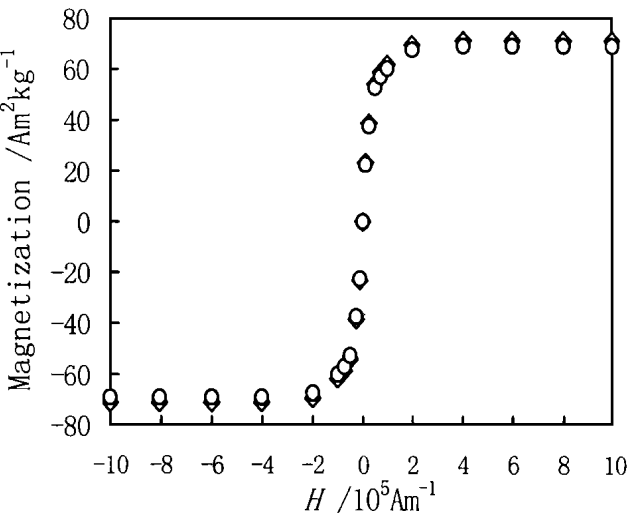


图 3 Fe₃O₄ 磁性粒子的磁滞回线
 (○) 滴定水解法制备得到的 Fe₃O₄ 纳米粒子
 (□) Massart 水解法制备得到的 Fe₃O₄ 纳米粒子

Fig. 3 Magnetization curves of Fe₃O₄ nanoparticles

综上所述, 采用 1.5 mol/L 的氢氧化氨稀溶液作水解液, 由 Massart 合成法和滴定水解法均能够制得粒子直径在 5 ~ 10 nm 之间的 Fe₃O₄ 磁性粒子. 其中, 由 Massart 合成法得到的 Fe₃O₄ 磁性粒子呈现从球形到立方体形的多种形状. 而由滴定水解法合成得到的 Fe₃O₄ 磁性粒子则主要为球形结构, 粒子大小比较均匀. 从磁性测量结果来看, 由上述两种方法合成的 Fe₃O₄ 磁性粒子的饱和磁矩相近, 这与电镜照片观察到的两种粒子的尺寸相接近的结果一致.

参 考 文 献

- Ziolo R F, Giannelis E P, Weinstein B A et al. Matrix-mediated synthesis of nanocrystalline γ -Fe₂O₃: A new optically transparent magnetic material. Science. 1992, 257: 219 ~ 223
- Gunther L. Magnetic nanoparticles for high density recording. Phys. World, 1990, 3: 28 ~ 38
- Kato K, Radbruch A. Selective separation of cells using magnetic colloids. Cytometry. 1993, 14: 384 ~ 389
- Papisov M I, Bogdanov Jr A, Schaffer B et al. Colloidal magnetic resonance contrast agents: effect of

- particle surface on biodistribution. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1993, 122: 383 ~ 386
- 5 Ruuge E K, Rusetski A N. Magnetic fluids as drug carriers: Targeted transport of drugs by a magnetic field. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1993, 122: 335 ~ 339
 - 6 Feltin N, Pileni M P. New technique for synthesizing iron ferrite magnetic nanosized particles. *Langmuir*, 1997, 13: 3 927 ~ 3 933
 - 7 Kang Y S, Risbud S, Rabolt J F et al. Synthesis and characterization of nanometer-size Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles. *Chem. Mater.*, 1996, 8: 2 209 ~ 2 211
 - 8 Correa-Duarte M A, Giersig M, Kotov N et al. L M: Control of packing order of self-assembled monolayers of magnetite nanoparticles with and without SiO_2 coating by microwave irradiation. *Langmuir*, 1998, 14: 6 430 ~ 6 435
 - 9 Denizot B, Tanguy G, Hindre F et al. Phosphorylcholine coating of iron oxide nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, 209: 66 ~ 71
 - 10 Vayssieres L, Chaneac C, Tronc E et al. Size tailoring of magnetite particles formed by aqueous precipitation: an example of thermodynamic stability of nanometric oxide particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, 205: 205 ~ 212
 - 11 Massart R. Preparation of magnetite nanoparticles. *IEEE Trans. Magn.*, 1981, MAG-17: 1 247 ~ 1 250
 - 12 Molday R S. Magnetic iron-dextran microspheres. U. S. Patent 4 452 773. 1984
 - 13 Shen L, Laibinis P E, Hatton T A. Bilayer surfactant stabilized magnetic fluids: Synthesis and interactions at interfaces. *Langmuir* 1999, 15: 447 ~ 453
 - 14 Gruttner C, Teller J, Schutt W et al. *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*, Edited by Hafeli et al., New York: Plenum Press, 1997: 53 ~ 67
 - 15 Sohn B H, Cohen R E, Papaefthymiou G C. Magnetic properties of iron oxide nanoclusters within microdomains of block copolymers. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1998, 182: 216 ~ 224

Preparation and Characterization of Fe_3O_4 Magnetic Nano-particles

Qiu Xingping

(Dept. of Materials Sci. School of Chem. and Chem.
Engin., Xiamen Univ. Xiamen 361005)

Abstract

The Fe_3O_4 magnetic nano-particles prepared by the titration hydrolyzation and Massart's method have been studied with X-ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM) and superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometry. The average diameter of the two kinds of Fe_3O_4 nano-particles are similar (~ 8 nm) but their particle shapes are quite different. The Fe_3O_4 particles obtained from titration hydrolyzation are mainly spherical while those from Massart's method are somewhat irregular, varying from spherical to cubic. At 300 K, the two kinds of particles exhibit superparamagnetic behavior and their magnetic saturation moments are $71 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ (titration) and $69 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ (Massart) respectively, which are only $\sim 20\%$ less than that of bulk Fe_3O_4 .

Key words

Nano-particle, Superparamagnetic, Magnetite, Crystal