

水介质电弧法制备 Fe_3O_4 纳米颗粒及其磁性研究

范肖凌 姚可夫*

(清华大学机械工程系, 先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084. * 联系人, E-mail: kfyao@tsinghua.edu.cn)

摘要 Fe_3O_4 纳米颗粒材料是具有铁磁特性、高表面活性和生物相容性的低成本纳米材料, 在磁流体、催化剂、磁记录和生物技术等多方面具有广阔的应用前景. 采用水介质中电弧放电这一简易方法, 通过工艺优化制备出了大量高纯度的 Fe_3O_4 纳米颗粒. 研究发现, 所制备的纳米颗粒呈较完整的球形, 结晶度好, 粒径范围在 10~30 nm 之间, 尺寸分布均匀, 平均粒径约为 20 nm. 该纳米颗粒的饱和磁化强度约为 64.97 emu/g. 研究结果表明, 能连续进行合成反应的水介质电弧法是一种低成本、高产量的制备高纯度 Fe_3O_4 纳米颗粒的新方法.

关键词 水介质 电弧法 Fe_3O_4 纳米颗粒 制备

自碳纳米管于 1991 年被报道以来^[1], 纳米材料一直是材料、物理和化学等领域的研究热点^[2]. 这主要是由于纳米材料具有特有的尺寸效应、表面特性、结构特点和多种优异的物理、化学性能, 使其具有广泛的潜在应用前景^[2]. Fe_3O_4 纳米颗粒材料是具有特殊半金属铁磁特性、较高表面活性的低成本纳米材料, 在磁流体^[3]、催化剂^[4]、高密度垂直磁记录^[5]、造影剂^[6,7]、靶向药物^[8,9]和生物技术^[10,11]等多方面具有广泛的应用前景. 特别是 Fe_3O_4 纳米颗粒材料具有很好的生物相容性, 使其在生命科学与技术领域具有重要的实用价值, 因此, 能批量生产、低成本且颗粒尺寸均匀可控的 Fe_3O_4 纳米磁性颗粒的制备方法, 对于该材料的应用具有重要意义. 目前 Fe_3O_4 纳米颗粒材料主要采用机械粉碎法、电弧放电法^[12]、有机物分解法^[13]、溶胶-凝胶法^[14]、化学沉淀法^[15]和微乳液法^[16]等方法制备, 这些制备方法有各自的优点和特色, 但也有些不足, 如周期长、工艺复杂或者成本高等, 因而还需要探讨新的 Fe_3O_4 纳米磁性颗粒制备方法. 本文采用一种低成本、设备简单且可连续批量生产的水介质电弧法制备出 Fe_3O_4 纳米颗粒, 并对其结构和性能进行了表征和分析.

1 实验

采用自制的装置^[17]和直流电弧放电法制备 Fe_3O_4 纳米颗粒, 实验装置示意图如图 1. 实验过程中, 由直流焊接电源提供能量. 本实验采用直径为 6 mm 的工业纯铁棒做阳极, 直径为 15 mm 的光谱纯石墨棒做阴极, 通过调节输出电流和放电电压, 寻找优化的

工艺参数, 以制备出高产量、高纯度、粒径均匀的 Fe_3O_4 纳米颗粒材料. 在停止电弧放电实验后, 发现在实验环境中有多余漂浮物及悬浮物. 反应结束后, 收集产物, 经过超声分散后, 用覆盖有碳膜的铜网制成纳米颗粒样品.

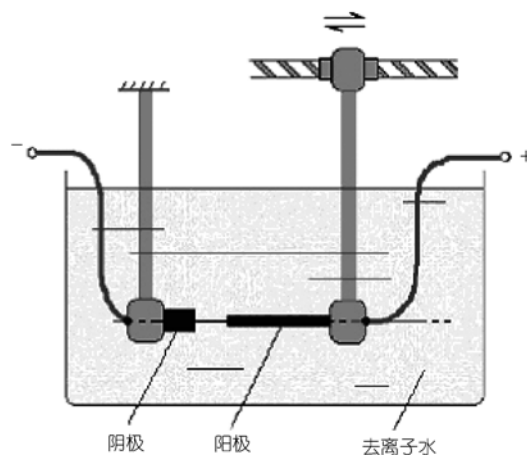


图 1 实验装置示意图

利用日本电子公司 JEOL200CX, JEOL2011 和 JEOL2010F 型透射电子显微镜(TEM)进行纳米颗粒材料的组织结构检测分析, 用安装在电子显微镜上的能谱仪分析颗粒成分, 用日本理学 Rigaku D/max-RB 型 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$)分析纳米颗粒产物的结构. 通过振动样品磁强计(730T 型)测定纳米颗粒的磁学性能.

2 结果与讨论

图 2 为在优化实验工艺条件后(电压~20 V, 电流

~60 A)所制备的 Fe_3O_4 纳米颗粒的 TEM 明场像. 由图可见纳米颗粒为球形, 颗粒尺寸较为均匀, 球形较完整. 粒径分布在 10~30 nm 之间, 平均粒径约为 20 nm. 右上角插图为对应的电子衍射花样, 经标定为 Fe_3O_4 的多晶衍射. 各衍射环所对应的晶面指数如图中所示.

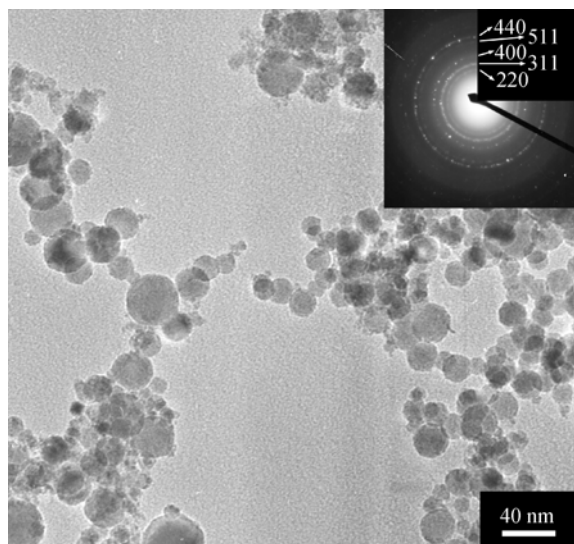


图2 Fe_3O_4 纳米颗粒 TEM 明场像

图 3(a)为球形纳米颗粒的高倍形貌像, 图 3(a)右上角为图中箭头所指的大颗粒的单晶衍射花样. 经过标定确定该电子衍射花样为面心立方(fcc)结构的 Fe_3O_4 . 衍射斑点分别标定为(220), ($\bar{2}\bar{2}0$), (400), (040)和(440)(见插图标注). 图 3(b)为图 3(a)中箭头所指纳米颗粒的局部区域高分辨像, 图中晶格条纹清晰可见, 典型条纹间距(如图中标注所示)分别为 0.293,

0.293 和 0.206 nm, 分别对应于 fcc 结构的 Fe_3O_4 的(220)和(400)晶面的晶面间距, 其夹角为 45° . 图 3(b)中右上角插图为图中格点像的逆傅里叶变换格点像. 结构表明球形颗粒为具有 fcc 结构的单个 Fe_3O_4 纳米颗粒. 通过 HRTEM 观察发现, 单个纳米颗粒均为单晶颗粒.

仔细观察图3(a)和(b)中的颗粒球形边缘, 并不是完整的球形边缘, 而呈小平面形态, 因而纳米颗粒的生长机制可能是小平面生长机制. 这种生长机制使得颗粒局部高度不同, 从而导致如图 3(a)中颗粒衬度不同.

通过能谱分析(EDS)进一步探讨纳米颗粒的化学成分. 该产物中主要含有 Fe 元素和 O 元素. 定量分析结果表明, Fe/O 原子比约为 0.73:1, 与 Fe_3O_4 的 0.75 的铁氧原子比基本吻合, 进一步证明该产物为 Fe_3O_4 纳米颗粒. EDS 结果分析中还含有 C 和 Cu 元素, 这是受样品载体为附着有碳膜的铜网微栅的影响.

纳米颗粒的 XRD 谱图如图 4. 通过其对应的各晶面间距 d 值进行标定, 表明该产物确为具有面心立方晶系结构的 Fe_3O_4 . 杂质峰主要与碳相符合, 可能是由于电弧放电时阴极损耗造成(最初的峰可能是由玻璃载体或实验仪器中的夹持器械造成). 根据图中(311)和(440)晶面的特征衍射峰宽度计算出 Fe_3O_4 纳米颗粒的平均粒径为 19.3 nm, 与 TEM 观察结果基本符合.

实验研究发现, 工艺参数对纳米产物的纯度、产量和几何形态有显著的影响, 高电压、低电流能促进生成纯度更高的 Fe_3O_4 纳米颗粒样品. 当电压~23 V、

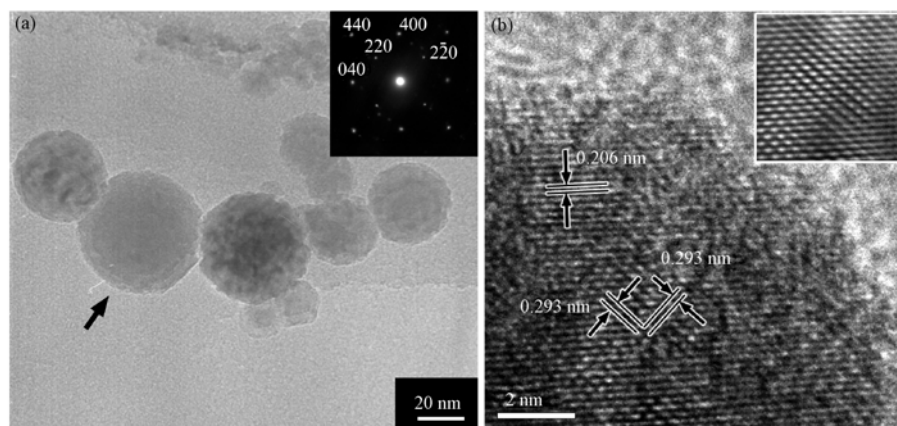


图3 Fe_3O_4 纳米颗粒 HRTEM 像

(a) 纳米颗粒高倍形貌像; (b) 纳米颗粒局部高分辨像

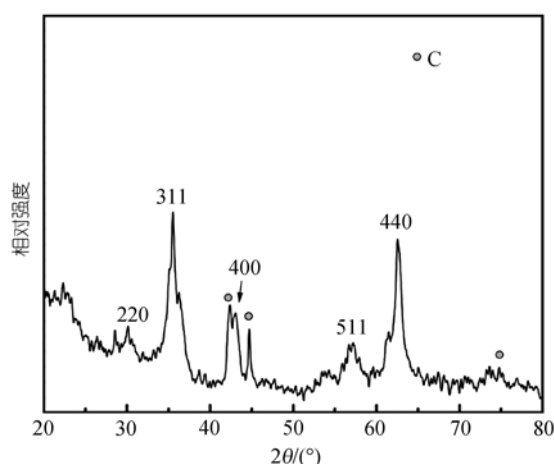


图 4 Fe_3O_4 纳米颗粒 XRD 谱图

电流~120 A 时, 单位时间内提供的能量增多, 从而生成更多的颗粒. 粒径的分布范围也增大, 有部分颗粒粒径达几百纳米. 产物中杂质含量相对增多. 电压~17 V, 电流~120 A 时, 纳米颗粒圆整度较好, 粒径较为理想; 但产物中有较多纳米薄膜和纳米线簇. 电压~17 V, 电流~20 A 时, 由于能量较小, 获得的总产物较少. 纳米颗粒的结晶度不好, 不能呈现良好的圆球状. 通过工艺参数调节发现, 较高电压和较低电流的可以促进生成产量大、纯度高的纳米颗粒, 且粒径分布范围较小, 平均粒度也小. 通过实验工艺优化和产物分析, 认为电压~20 V, 电流~60 A 是制备 Fe_3O_4 纳米颗粒样品最合适的工艺条件.

在所有影响制备纳米颗粒的参数(如电压、电流、水温等)中, 放电电流是影响最大的参数之一. 放电电流不同, 不仅会影响到产物的产率, 还会改变产物. 电流小, 弧光为黄色, 这是由于弧区能量较低,

温度也低. 此时阳极蒸发出的原子较少, 使得颗粒的结晶度不好且形状不完整. 电流增加到 60 A 时, 弧区原子团浓度高, 且拥有较高的能量. 由于弧区内的高温, Fe 原子更易与水电解出的 O 原子结合, 生成 Fe_3O_4 . 由于弧区内有较多的结晶核, 因而比较容易生成大量尺寸均匀的纳米颗粒. 当电流增加到 120 A 时, 弧区原子进一步增加, 能量更高. 此时, 晶核的增长已不能满足大量增加的高能原子, 因而更容易生成大量的大粒径颗粒和纳米线; 此外由于电弧能量过高, 阴极在电弧作用下易被击碎而产生小碎片, 使产物纯度降低. 从上述讨论可知, 合适的电流电压组合是实现批量制备纯度高、尺寸均匀的 Fe_3O_4 纳米颗粒的关键.

采用振动样品磁性强度测试仪(VSM)对所获的 Fe_3O_4 纳米颗粒样品进行磁性测量, 其最大测量磁场为 10000 Oe (1 Oe= 79.5775 A/m), 外加磁场方向与样品长度方向平行. 图 5 为 Fe_3O_4 纳米颗粒样品的磁性测量曲线.

表 1 为实验样品与文献报道的 Fe_3O_4 纳米颗粒磁学性能参数的比较. 从表中可见, 利用水介质电弧法制备的 Fe_3O_4 纳米颗粒产物的饱和磁化强度 M_s 约为 64.97 emu/g, 起始磁导率为 0.03977 emu/(g·Oe). 所制备的 Fe_3O_4 纳米颗粒的饱和磁化强度 M_s 与文献所报道的 Fe_3O_4 纳米颗粒相近 [18,19]. 测量获得的矫顽力 H_c 偏高, 可能与软磁材料测量时矫顽力测量误差较大有关. 要进行精确测量需加装专用测试附件. 已知纳米颗粒尺寸小到一定的临界值时将进入超顺磁状态, 文献报道的 Fe_3O_4 纳米颗粒粒径小于 16 nm 时, 将进入超顺磁状态 [2]. 根据所制备的 Fe_3O_4 纳米颗粒的粒径尺寸范围, 其矫顽力应较小.

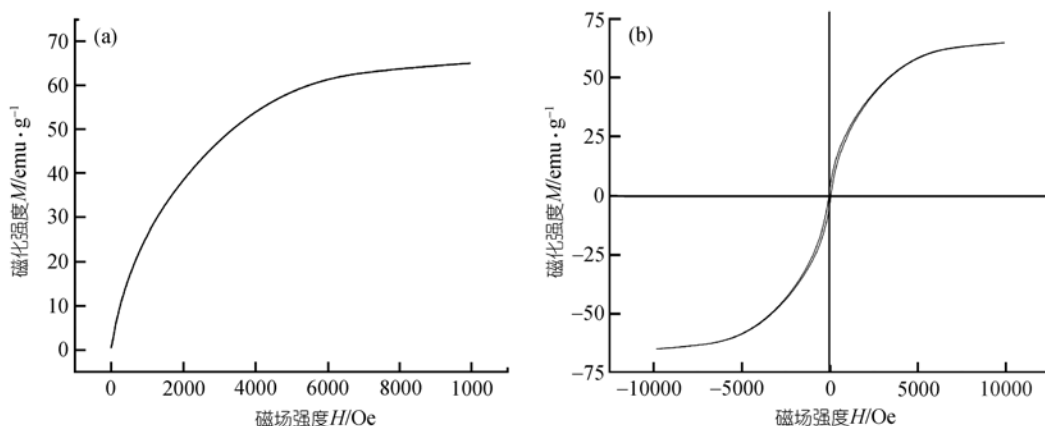


图 5 Fe_3O_4 纳米颗粒磁化曲线(a)和磁滞回线(b)

表1 实验样品和文献报导 Fe_3O_4 纳米颗粒磁学性能参数对比

磁学性能参数	实验样品	文献报道 [18,19]
饱和磁化强度 $M_s/\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$	64.97	48.31~79
剩余磁化强度 $M_r/\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$	3.46	0.1851~14.9
矫顽力 H_c/Oe	53.43	2.269~173.8
起始磁导率 $\mu_0/\text{emu} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$	0.03977	

3 结论

以工业纯铁为阳极, 光谱纯石墨为阴极, 采用水介质中电弧放电方法, 在优化的工艺条件下, 制备出大量平均粒径在 20 nm 左右、粒径分布范围在 10~30 nm 之间、球形完整、纯度高的面心立方 Fe_3O_4 纳米磁性颗粒. 磁性测试结果表明, 所制备的 Fe_3O_4 纳米磁性颗粒其饱和强度约 64.97 emu/g, 起始磁导率为 0.03977 emu/(g·Oe), 可用作磁性载体和磁铁粉芯材料.

所开发的新型 Fe_3O_4 纳米颗粒制备方法具有成本低、原材料丰富、设备工艺简单、易于控制等优点. 该方法制备的纳米颗粒尺寸均匀、结晶程度好, 有望实现工业化生产, 为具有多种优异性能, 特别是良好生物相容性的 Fe_3O_4 纳米颗粒材料的应用提供了基础.

致谢 感谢国家纳米科学技术中心、清华大学分析中心和清华大学电子显微镜实验室的支持.

参 考 文 献

- Ijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56—58[DOI]
- 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001
- Feltn N, Pileni M P. New technique for synthesizing iron ferrite magnetic nanosized particles. *Langmuir*, 1997, 13: 3927—3933[DOI]
- Kalakkad D S, Shroff M D, Kohler S, et al. Attrition of precipitated iron Fischer-Tropsch catalysts. *Appl Catal A*, 1995, 133 (2): 335—350[DOI]
- 张立德. 超微粉体制备与应用技术. 北京: 中国石化出版社, 2001
- Coroiu I. Relaxivities of different superparamagnetic particles for application in NMR tomography. *J Magn Magn Mater*, 1999, 201(1-3): 449—452[DOI]
- Jung C W, Jacobs P. Physical and chemical properties of super paramagnetic iron oxide MR contrast agents: ferumoxides, ferumoxtran, ferumoxsil. *Magn Reson Imag*, 1995, 13(5): 661—674[DOI]
- Goodwin S, Peterson C, Hoh C, et al. Targeting and retention of magnetic targeted carriers (MTCs) enhancing intra-arterial chemotherapy. *Magn Magn Mater*, 1999, 194: 132—139[DOI]
- Hiergeist R, Andra W, Buske N, et al. Application of magnetite ferrofluids for hyperthermia. *Magn Magn Mater*, 1999, 201: 420—422[DOI]
- Kötitz R, Weitschies W, Trahms L, et al. Determination of the binding reaction between avidin and biotin by relaxation measurements of magnetic nanoparticles. *J Magn Magn Mater*, 1999, 194(1-3): 62—68[DOI]
- Enpuku K, Hotta M, Nakahodo A. High- T_c SQUID system for biological immunoassays. *Phys C*, 2001, 357: 1462—1465[DOI]
- Ruoff R S, Lorents D C, Chan B, et al. Single crystal metals encapsulated in carbon nanoparticles. *Science*, 1993, 259(5093): 346—348[DOI]
- Rockenberger J, Scher E C, Alivisatos A P. A new nonhydrolytic single-precursor approach to surfactant-capped nanocrystals of transition metal oxides. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 11595—11596[DOI]
- Lu Y, Yin Y, Mayers B T, et al. Modifying the surface properties of super paramagnetic iron oxide nanoparticles through a sol-gel approach. *Nano Lett*, 2002, 2(3): 183—186[DOI]
- Li X G, Takahashi S, Watanabe K, et al. Fabrication and characteristics of Fe_3O_4 -polymer composite particles by hybridization. *Powd Tech*, 2003, 133: 156—163[DOI]
- Deng Y, Wang L, Yang W, et al. Preparation of magnetic polymeric particles via inverse microemulsion polymerization process. *J Magn Magn Mater*, 2003, 257: 69—78[DOI]
- Liu X M, Yao K F. Large-scale synthesis and photoluminescence properties of SiC/SiO_x nanocables. *Nanotechnology*, 2005, 16: 2932—2935[DOI]
- 徐爱菊, 刘世昌, 张强, 等. 平炉尘合成 Fe_3O_4 的磁性研究. *内蒙古师范大学学报*, 2002, 31(2): 141—149
- 黄双, 杨眉, 徐松, 等. 微乳液法制备纳米 Fe_3O_4 磁性颗粒的研究. *武汉工程职业技术学院学报*, 2006, 18(3): 39—44