

文章编号:1672-058X(2014)12-0076-05

Fe₃O₄ 纳米颗粒的制备及其导电性和磁性*

吉学盛

(集美大学 理学院,福建 厦门 361021)

摘要:实验通过化学共沉淀法,得到了亲水性磁性纳米 Fe₃O₄,反复清洗过滤、晾干,得到磁性纳米 Fe₃O₄ 颗粒,并分别对不同实验条件得到的实验产物进行分析,当反应物以 1 mol/L 亚铁离子:2 mol/L 铁离子:8 mol/L 氢氧根离子的比例进行反应时,得到的 Fe₃O₄ 纳米颗粒的导电性和磁性最佳。

关键词:Fe₃O₄ 纳米颗粒;化学共沉淀;实验条件;导电性和磁性

中图分类号:O631

文献标志码:A

近年来,有关磁性纳米粒子对基本物理理论研究的重要意义及其在生物医药^[1-3],信息储备^[4],光学材料^[5],磁性液体^[6-8],颜料^[9,10]等领域的广泛应用而备受人们的关注^[11]。磁性纳米粒子的主要成分为 Fe₃O₄ 晶体,晶体属立方晶系,反尖晶石结构^[12,13],具有优良的导电性和磁性。目前,关于 Fe₃O₄ 磁性颗粒的合成方法已有多篇文献报道,主要分为物理法、化学法和物化综合法,这些方法的制备过程及设备要求有很大区别,其产物的形貌及性质也不尽相同。由文献[14],了解了氧化锌的制备方法,由此可以探讨一下 Fe₃O₄ 纳米颗粒的制备方法。目前,用来制备磁性 Fe₃O₄ 颗粒的化学法有很多,如化学共沉淀法^[15,16]、微乳液法^[17]、水热/溶剂热法^[18]、溶胶-凝胶法^[19]等。现采用的是化学共沉淀法制备 Fe₃O₄ 磁性颗粒,此方法获得的纳米微粒的粒子一般质量较好,颗粒度较小操作方法也较为容易,生产成本也较低,是目前研究、生产中主要采用的方法^[20-23]。并着重通过横、纵向改变反应条件来考察生成的 Fe₃O₄ 的导电性和磁性的差异,以探求制备 Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒的最佳反应条件。

1 实验部分

1.1 实验原理

化学共沉淀法是指在包含两种或两种以上金属阳离子的可溶性溶液中,加入适当沉淀剂,将金属离子均匀沉淀或结晶出来,方法用化学共沉淀法制备出同时吸附有两个价态的铁离子的 Fe₃O₄ 纳米颗粒,具体的反应方程式是:Fe+2Fe+8OH=Fe₃O₄↓+4H₂O。

1.2 主要实验试剂和器材

药品:氯化铁(FeCl₃)、七水合硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O)、氢氧化钠(NaOH)固体或氨水(NH₃·H₂O)、氢氧化钙(Ca(OH)₂)、四水合氯化亚铁(FeCl₂·4H₂O)

器材:AL104 电子天平、RTS-8 型四探针测试仪、LH-3 振动样品磁强计(南京大学仪器)以及其他的辅助器材。

收稿日期:2014-03-01;修回日期:2014-05-18.

* 基金项目:福建省自然科学基金(2011J01014).

作者简介:吉学盛(1985-),男,福建三明人,硕士研究生,从事纳米材料研究.

1.3 磁性 Fe₃O₄ 颗粒的合成

化学共沉淀法有两种:一种是 Massart 水解法^[24],即将摩尔比为 2:1 的三价铁盐(Fe³⁺)与二价铁盐(Fe²⁺)混合溶液直接加到强碱的水溶液中,铁盐瞬间水解、结晶,形成 Fe₃O₄ 纳米晶体;另一种为滴定水解法^[25],是将稀碱溶液逐渐滴加到摩尔比为 2:1 的三价铁盐(Fe³⁺)与二价铁盐(Fe²⁺)混合溶中,使铁盐的 pH 值逐渐升高,水解后生成 Fe₃O₄ 纳米晶体。

采用的是 Massart 水解法。具体步骤:

(1) 称取 1.08 g(0.006 7 mol) FeCl₃ 与 0.93 g(0.003 3 mol) FeSO₄ · 7H₂O,混合加到一定浓度梯度的 NaOH 溶液或质量分数为 25%~28%的氨水中,加入 100 mL 蒸馏水,在搅拌均匀后静置一段时间。待产物颜色变为棕色后用磁铁鉴定是否生成物中含有 Fe₃O₄。将多余的液体倒去,用磁铁吸住底部沉淀并加入水进行清洗 3~4 次,过滤获得 Fe₃O₄,干燥得到磁性纳米 Fe₃O₄ 粉体。

(2) 称取 1.08 g(0.006 7 mol) FeCl₃ 与 0.663 g(0.003 3 mol) FeCl₂ · 4H₂O, 同样加到一定浓度梯度 NaOH 溶液或质量分数为 25%~28%的氨水中,用与(1)相同的方法得到磁性纳米 Fe₃O₄ 粉体。

2 结果分析

2.1 导电性

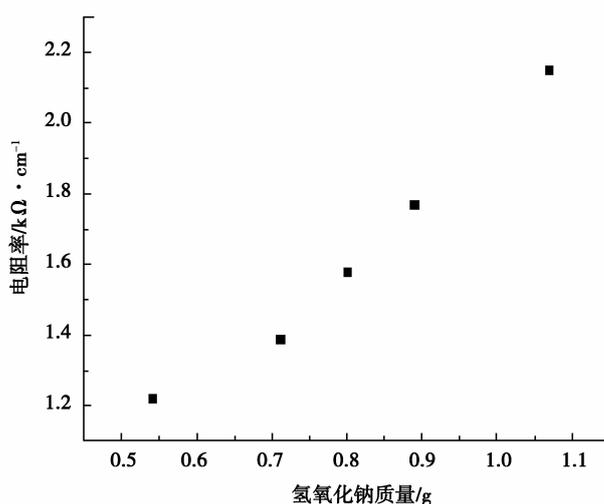
常温下,Fe₃O₄ 具有立方体反尖晶石的结构,根据传统理论,由于阳离子分布的不同,尖晶石结构可划分为 3 种类型^[26],即正尖晶石型、反尖晶石型、混合尖晶石型。通常用(X_{1-α}²⁺Y_α³⁺)[X_α²⁺Y_{2-α}³⁺]O₄²⁻表示离子分布,X 代表 2 价金属离子,如 Mn²⁺、Fe²⁺、Co²⁺、Mg²⁺、Ni²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺、Hg²⁺等;Y 代表 3 价金属离子,如 Co³⁺、Fe³⁺、Cr³⁺、Al³⁺、V³⁺等。当 α=1 时,其通式可以写为(Y³⁺)[X²⁺Y³⁺]O₄²⁻,称为反尖晶石型,即 8 个(A)位全部被 3 价离子占据,16 个[B]位中有 8 个被 2 价离子占据,另外 8 个被 3 价离子占据;Fe²⁺和 Fe³⁺在八面体间隙位置无序排列。由于电子可以在邻近的两种离子之间来回的快速跳跃,导致 Fe₃O₄ 在室温下即呈现良好的导电性,成为电的良导体^[27]。

根据碱添加的量的不同,得到的 Fe₃O₄ 颗粒的电阻率与电导率也有所不同。下面用三线表(表 1)来描述他们之间的关系:

表 1 反应物质量与导电性表

样本编号	FeCl ₃ 质量 /g	FeSO ₄ · 7H ₂ O 质量/g	Ca(OH) ₂ 质量 /g	电阻率 /(kΩ · cm)	电导率 /(s · cm ⁻¹)
1	1.08	0.93	1.07	2.151	0.000 465
2	1.08	0.93	0.89	1.770	0.000 584
3	1.08	0.93	0.80	1.579	0.000 643
4	1.08	0.93	0.71	1.388	0.000 702
5	1.08	0.93	0.54	1.221	0.000 782

结合表 1 用一个二维图形来反应他们之间的关系(图 1)。从图 1 的数据分析,可以得到随着 NaOH 的量的逐渐减少,得到 Fe₃O₄ 颗粒的电阻率逐渐的减少,即其导电性是逐渐增强的。这里可以大胆地猜测导电性增强的原因可能是 NaOH 的量不足,而 Fe²⁺和 Fe³⁺过剩。且生成的 Fe₃O₄ 纳米颗粒将多余的 Fe²⁺和 Fe³⁺吸附了,从而导致了实验产物的导电性逐渐增强。接着实验又做了 FeCl₃、FeSO₄ · 7H₂O 和氨水的反应,同样也得到了类似的结论。

图 1 氢氧化钠质量与 Fe_3O_4 导电性图

当 1.08 g $FeCl_3$: 0.93 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$: 0.987 g $Ca(OH)_2$ 反应时得到的情况如表 2 所示。

表 2 反应物质量与导电性表

样本编号	$FeCl_3$ 质量 /g	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 质量/g	NaOH 质量 /g	电阻率 /($k\Omega \cdot cm$)	电导率 /($s \cdot cm^{-1}$)
6	1.08	0.93	0.987	2.116	0.000 497

样本 6 与样本 1 作对比,可知得到的 Fe_3O_4 的电阻率相差甚小,即它们的导电性相差很小,所以可以认为碱中的金属阳离子对 Fe_3O_4 的导电性没什么影响。接着又以 1.08g $FeCl_3$: 0.663g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$: 1.07g NaOH 进行反应,得到的数据如表 3 所示。

表 3 反应物质量与导电性表

样本编号	$FeCl_3$ 质量 /g	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 质量/g	NaOH 质量 /g	电阻率 / $k\Omega \cdot cm$	电导率 / $s \cdot cm^{-1}$
7	1.08	0.663	1.07	2.161	0.000 482

由样本 1 和样本 7 作对比可知,反应物中阴离子的种类对生成的 Fe_3O_4 的导电性的影响很小。由于 Fe_3O_4 具有良好的导电性,所以可以用来制作特殊的电极。其中的一个很好的应用就是可以作电池负极材料。 Fe_3O_4 作为锂离子电池负极材料具有的优点:高理论比容量(924 mAh/g);良好的电子导电性;环境友好,无毒安全;价格低廉、资源丰富,被作为一种极具应用前景的锂离子电池负极材料。

2.2 磁学性质

Fe_3O_4 的高温相是一种铁磁性材料。铁磁性物质的一个重要的特征就是磁滞回线现象。实验分别测得了以氢氧化钠和氨水为沉淀剂制得的 Fe_3O_4 纳米颗粒的磁滞回线图 2 和图 3:

而后又做了以 $Ca(OH)_2$ 为沉淀剂即以 1.08 g $FeCl_3$: 0.93 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$: 0.987 g $Ca(OH)_2$ 反应,得到的 Fe_3O_4 颗粒却得不到正常磁化的曲线。所以有理由认为 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 结合生成的微溶性的 $CaSO_4$ 影响了 Fe_3O_4 的磁性。为了避免引入更多的杂质和过滤操作的简易性,实验倾向于用氨水作为沉淀剂。

从图 2、3 可知,它们虽都表现为良好的好的磁性,但图 3 的磁化率的倾斜度比图 2 的倾斜度大,所以图 3 得到的 Fe_3O_4 颗粒在低场下有更好的磁导率。由此,在制备 Fe_3O_4 纳米颗粒时通常都选择以氨水为沉淀剂,

无形中这就解决了在如何选择沉淀剂上的困扰。

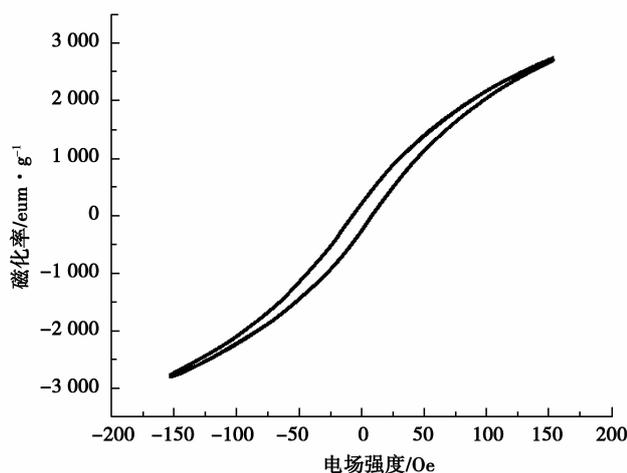


图2 1.08 g FeCl₃ : 0.93 g FeSO₄ · 7H₂O : 1.07 g NaOH 条件下 Fe₃O₄ 纳米颗粒的磁滞回线

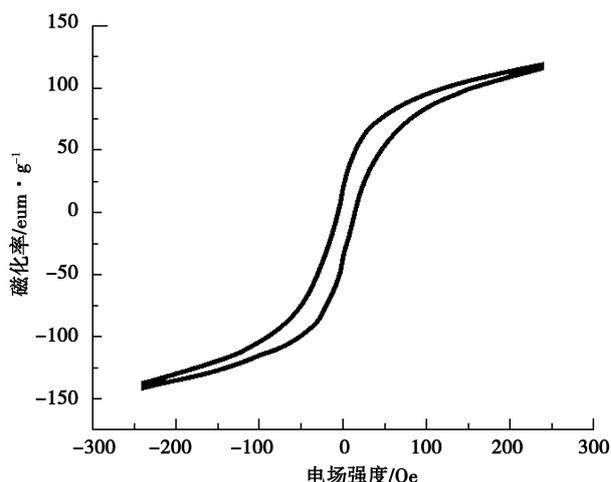


图3 1.08 g FeCl₃ : 0.93 g FeSO₄ · 7H₂O : 3.73 g NH₃ · H₂O 条件下 Fe₃O₄ 纳米颗粒的磁滞回线

3 总结与展望

随着纳米磁性材料在各个领域的广泛应用,作为一种重要的磁性材料——纳米 Fe₃O₄ 的研究和开发已经受到了普遍关注。也试着通过不断改变反应物的种类和浓度来检测生成的 Fe₃O₄ 颗粒的导电性和磁性。最终发现,当在 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的浓度相同的情况下,加入同等浓度的氨水比加入同样浓度的氢氧化钠制得的 Fe₃O₄ 纳米颗粒拥有更好的磁性,而且得到的产物也较纯净。所以,一般在制备 Fe₃O₄ 纳米颗粒时都选择以氨水作为反应物。当然研究也尚存在一些不足,就是在测定 Fe₃O₄ 纳米颗粒的导电性中,Fe₃O₄ 薄片太薄,在干燥过程中易碎裂,给操作带来些不便。所以针对这个过程的缺陷还有待于进一步的改善。

参考文献:

- [1] RILEY M A, WALMSLEY A D, SPEIGHT J D, et al. Magnetic inmedicine [J]. Mater Sci Tech, 2000, 18(1): 1-12
- [2] CARPENTER E E. Iron nanoparticles as potential magnetic carriers [J]. J Magn Magn Mater, 2001, 225(1): 17-20
- [3] MISAEL O A, CHEN H, AMIN D E. Invitro study of a ferromagnetic stent for implant assisted-magnetic drug targeting [J]. Condensed Matter, 2007 388(1): 87-92
- [4] HIBST H, SCHWAB E. Magnetic recording material [J]. Material Science and technology. 1994: 122
- [5] 周一平, 刘归, 周克省, 等. 纳米 Fe₃O₄/PANI 复合体系的微波电磁特性研究 [J]. 湖南大学学报, 2006, 33(6): 81
- [6] HONG R Y, PAN T T, HAN Y P, et al. Magnetic field synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles used as a precursor of ferrofluids [J]. J Magn Magn Mater, 2007, 310(3): 37-47
- [7] THOMAS J, DIRK R. Influence of surface tension on the conical meniscus of a magnetic fluid in the field of a current-carrying wire [J]. J Magn Magn Mater, 2007, 309(2): 31-35
- [8] FANNIN P C, MARIN C N. An investigation of the microscopic and macroscopic properties of magnetic fluids [J]. Condensed Matter, 2007, 388(1): 87-92
- [9] BITTLER K, OSTERTAG W. Developments in the field of inorganic pigments [J]. Angew Chem hit Ed Engl, 1980, 19: 190
- [10] DOMINGO C, RODRIGUEZ R, BLES A M. Morphological properties of α-FeOOH γ-FeOOH and Fe₃O₄ obtained by oxidation of aqueous Fe(II) solutions [J]. J Colloid Interface Sci, 1994, 165: 244
- [11] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构 [M]. 北京: 科学出版社, 2002

- [12] FRANGER S, BERTHER P, BERTHO N. Electrochemical synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles in alkaline aqueous solutions containing complexing agents [J]. *Solid State Electr*, 2004, 8: 218-223
- [13] RHEINLANDER T, KOETITZ R, WEITSCHIES W, et al. Magnetic fluids; biomedical applications and fractionation [J]. *Magn Electr Sep*, 2000, 10(3): 179-198
- [14] 汤敏, 傅敏, 胡泽善. 纳米氧化锌制备方法研究进展[J]. *重庆工商大学学报:自然科学版*, 2008(3): 288-293
- [15] 陈兵, 樊玉光, 周三平, 共沉淀法制备 Fe_3O_4 纳米粉体工艺的优化[J]. *机械工程材料*, 2006(9): 61-63
- [16] 王冰, 张锋, 邱建华. Fe_3O_4 超顺磁纳米晶体的超声共沉淀法制备及表征[J]. *化学学报*, 2009(11): 1211-1216
- [17] DENG Y, WANG L, YANG W, et al. Preparation of magnetic polymeric particles via inverse microemulsion polymerization process [J]. *J Magn Magn Mater*, 2003, 257(1): 69-78
- [18] XIONG Y, YE J, GU X, et al. Synthesis and assembly of magnetite nanocubes into flux~closure rings[J]. *J Phys CHEN C*, 2007, 11(9): 6998-7003
- [19] YU L, YADONG Y, MAYERS BT, et al. Modifying the surface propertise of superparamagnetic iron oxide nanoparticles through a sol~gel approach[J]. *Nano Lett*, 2002, 2(3): 183-186
- [20] KONISHI Y, NOMURA T, MIZEO K. A new synthesis route from spent sulfuric acid pickling solution to ferrite nanoparticles [J]. *Hydrometallurgy*, 2004, 74: 57-65
- [21] 甘志峰, 姜继森. 单分散性纳米颗粒的制备及生物高分子在其上的组装 [J]. *化学进展*, 2005, 17(6): 978-986
- [22] LI X W, GUPTA A, XIAO G. Transport and magnetic properties of epitaxial and poly crystalline magnetite thin films [J]. *J Appl Phys*, 1998, 83(11): 704
- [23] WAN S R, HUANG J S, YAN H S, et al. Size-controlled Preparation of Magnetite Nanoparticles in the Presence of Graft Copolymers [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(3): 298-303
- [24] MASSART R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alka-line and acidic media [J]. *IEEE Trans Magnetic*, 1981, 17: 1247
- [25] SHEN L, LAIBINS P E, HATTON T A. Bilayer surface tantstabilized magnetic fluids; Synthesis and interactions at interfaces [J]. *Langmuir*, 1999, 15: 447-453
- [26] BRAGG W H. The Structure of the Spinel Group of Crystals [J]. *Philos Mag*, 1915, 30: 305-315
- [27] 李萌远, 李国栋. 铁氧铁物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1978

Preparation of Magnetic Iron Oxide (Fe_3O_4) Nanometer Particles and Their Conductivity and Magnetism

JI Xue-sheng

(School of Science, Jimei University, Fujian Xiamen 361021, China)

Abstract: Hydrophilic nanometer magnetic Fe_3O_4 was made by chemical co-precipitation method, after repeatedly washing, filtering, airing and drying, the magnetic nano-particle Fe_3O_4 was obtained, the experimental products under different experiment conditions were analyzed, when the proportion of the reactants of ferrous ion, iron ion and hydroxide ion were 1 mol : 2 mol : 8 mol, the optimal conductivity and magnetism of the nano-particle Fe_3O_4 was received.

Key words: nano-particle Fe_3O_4 ; chemical co-precipitation; experiment condition; conductivity and magnetism

责任编辑: 田 静