

• 研究论文 •

## 纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体的合成与磁性增强研究

梁晓娟<sup>a</sup> 朱 慧<sup>b</sup> 杨宇翔<sup>\*,b,d</sup>  
刘向农<sup>c</sup> 陈娅如<sup>b</sup> 应海平<sup>b</sup>

(<sup>a</sup>温州大学应用技术学院 浙江 325035)

(<sup>b</sup>华东理工大学化学与分子工程学院 上海 200237)

(<sup>c</sup>扬州大学测试中心 扬州 225009)

(<sup>d</sup>南京大学配位化学国家重点实验室 南京 210093)

**摘要** 采用微乳法合成出氧化铁的前驱体——纳米 $\beta\text{-FeOOH}$ , 分别以 $\beta\text{-FeOOH}$ 与添加剂壬基酚聚氧乙烯醚(NP-4)以质量的比( $n$ )为4, 5, 100添加NP-4, 混合煅烧. 采用拉曼光谱分析了样品中炭含量及分布, 并且用透射电镜观测产物的形貌和粒径, 采用磁强计观测产物磁性的变化. 结果得出, 对 $n=5$ 或破乳所得凝胶煅烧, 所得样品皆为分散均匀的四方形颗粒状, 且为磁性明显增强的纳米氧化铁 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . 还分别讨论了样品中炭含量以及颗粒形状对比饱和磁化强度 $\sigma_s$ 、矫顽力、矩形比的影响.

**关键词** NP-4 添加剂;  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; 磁性增强

## A Study on Synthesis of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Powder and Magnetism Enhancement

LIANG, Xiao-Juan<sup>a</sup> ZHU, Hui<sup>b</sup> YANG, Yu-Xiang<sup>\*,b,d</sup>  
LIU, Xiang-Nong<sup>c</sup> CHEN, Ya-Ru<sup>b</sup> YING, Hai-Ping<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> College of Applied Technology, Wenzhou University, Wenzhou 325035)

(<sup>b</sup> Chemistry Department, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237)

(<sup>c</sup> Testing Center, Yangzhou University, Yangzhou 225009)

(<sup>d</sup> State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

**Abstract** The nano- $\beta\text{-FeOOH}$  for precursor of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  was synthesized by microemulsion method, then the  $\beta\text{-FeOOH}$  was calcined by mixing with additive polyoxyethylene nonyl phenyl ether (NP-4) in the molar ratio of  $\beta\text{-FeOOH}/\text{NP-4}$  as 4, 5 and 100 respectively. The carbon content and distribution in product were determined by Raman scattering, morphology and particle size of the product were observed by TEM, and the variations of the product magnetism with the morphology were measured by VSM. By calcining  $\beta\text{-FeOOH}$  with NP-4 in the molar ratio of 5, or calcining gelatin of broken emulsion, the dispersed symmetrical square  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  with enhanced magnetism was observed. The effects of carbon content and nanoparticle morphology on saturation magnetization  $\sigma_s$ , coercive force, and squareness were also discussed in this paper.

**Keywords** additive NP-4;  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; magnetic enhancement

磁性材料一直是材料科学中的重要方面, 吸引了众多的学者. 而铁氧化物是最早发现的磁性物质, 一种

\* E-mail: yuxyang@online.sh.cn

Received February 27, 2006; revised June 25, 2006; accepted August 2, 2006.

国家自然科学基金(No. 20577010)资助项目.

绝缘的磁性材料<sup>[1]</sup>, 广泛用作生物处理、污水处理、磁性纪录材料、药物载体、铁流体、磁性制冷材料等. 近年来, 铁氧体材料的研究主要集中于纳米级铁氧磁体的磁性能研究和表面修饰后磁性的变化研究. 其表面的修饰物主要有抗磁性的二氧化硅(提高磁粉体的使用寿命), 有机大分子化合物, 表面活性剂. Lin 等<sup>[2]</sup>用微乳法, 350 °C回流处理制得阳离子表面活性剂 CTAB 和阴离子表面活性剂 DBS, TS 修饰的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粉体. 本论文采用非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚(NP-4)微乳体系合成出大小均匀、分散性良好的前驱体纳米  $\beta\text{-FeOOH}$ , 并在  $\beta\text{-FeOOH}$  中添加不同含量的 NP-4 煅烧制备  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 将添加 NP-4 的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和未添加 NP-4 的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  进行磁性能比较.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

Tecnai-12 透射电子显微镜(简写: TEM), VEC-TOR22 红外光谱仪, BHS-55 型振动样品磁强计(皆美国产); RM 2000 显微拉曼光谱仪(英国产).

### 1.2 试剂

所用化学试剂 NP-4, 正辛烷,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为化学纯, 丙酮、浓氨水和无水乙醇为分析纯.

### 1.3 样品的制备

室温(20 °C)下, 取 30 mL NP-4 溶于 300 mL 辛烷, 加入 9 mL 去离子水, 磁力搅拌混合成无色透明的微乳体系, 再加入  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1.986 g, 继续搅拌使其溶解其中, 此时, 体系成黄色透亮. 0.5 h 后, 加入 2.5 mL 1:1 (V:V)氨水, 体系立即成红褐色透亮, 测得 pH 值为 1.6, 搅拌 4 h. 密闭静置陈化 5 d, 丙酮破乳, 获得红褐色粘状凝胶, 同时取部分破乳的样品用无水乙醇洗涤若干次. 两种样品都经过 350 °C 煅烧, 保温 3 h, 红褐色粘状凝胶煅烧所得的样品记为 **a**, 洗净煅烧所得的样品记为 **b**; 同时将在同样条件下合成并经过无水乙醇洗净的样品, 自然干燥的  $\beta\text{-FeOOH}$  粉体和表面活性剂 NP-4 以物质量的比(*n*)在 4, 5, 100 混合, 搅拌混匀, 350 °C 煅烧, 保温 3 h, 所得样品分别记为 **d**, **c**, **e**; 为便于分析, 同样取单独的 NP-4 在同样条件下煅烧得黑色的焦炭, 经研磨放置, 记为 **f**(注: 以下的 *n* 均表示  $\beta\text{-FeOOH}$  粉体和表面活性剂 NP-4 的物质量的比).

### 1.4 样品的表征

用 TEM 观察样品的形貌, 红外光谱表征样品的结构, 磁强计测定样品的磁性, 测试条件: 室温(295 K), 扫描磁场强度为  $\pm 5$  kOe, 扫描速度 3 min/loop. 显微拉

曼光谱测定样品中炭含量及分布, 测试条件: 514 nm, 光能量密度: 0.5 mW.

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米材料的化学键研究

将处理后的样品 **a** 和 **b** 与前驱体  $\beta\text{-FeOOH}$  的红外谱图进行比较(图 1). **a** 和 **b** 样品也很相似, 均出现 478.8, 561.2, 636.4  $\text{cm}^{-1}$  峰, 即  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的特征峰<sup>[3]</sup>, 说明  $\beta\text{-FeOOH}$  经 350 °C 煅烧后转化为  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; 而 3424 和 1623  $\text{cm}^{-1}$  的峰为水和碳酸盐的特征峰, 说明煅烧后的样品中仍含有水分子和残余的羧基<sup>[4]</sup>; 877.74  $\text{cm}^{-1}$  处的峰归属于  $\beta\text{-FeOOH}$  中的 O—H 的弯曲振动峰, 煅烧后的样品 **a** 和 **b** 中 877.74  $\text{cm}^{-1}$  均消失, 说明该处 O—H 的弯曲振动峰消失. 1047.86, 1088.45 和 1401.84  $\text{cm}^{-1}$  处的峰分别归属于 NP-4 中的 C—C, C—H, C—O 和 C=C 键的伸缩振动峰, 而煅烧后的样品 **a** 和 **b** 中, 这类谱峰均消失, 说明煅烧后 NP-4 中的 C—C, C—H, C—O 和 C=C 键均被破坏. 根据上述结果, 样品 **a** 和 **b** 煅烧后组成均转化为  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

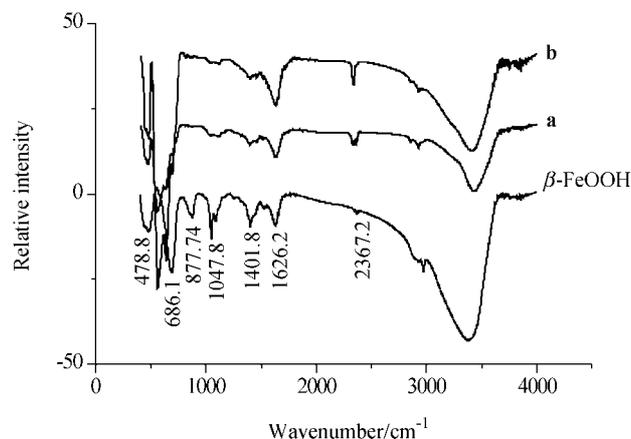


图 1 样品的红外光谱图

Figure 1 Infrared spectra of the products

### 2.2 纳米材料的拉曼分析

对 **b**, **c**, **d** 及 **a** 样品分别进行了显微分析, 发现 **d** 样品中明显存在炭颗粒, 见图 2(A), 我们对 **d** 样品图中两个点(标记为 1-black 和 1-red)周围区域分别进行了拉曼分析, 结果见图 2(B)和图 2(C).

从图 2(B)和图 2(C)可知, **d** 样品中在 1-black 和 1-red 区域的拉曼光谱明显不同, 说明炭颗粒在 **d** 样品中的分布极不均匀, 图 2(B)在 1305.1 和 606.9  $\text{cm}^{-1}$  有两个吸收峰, 而图 2(C)在 1300.3 和 1593.5  $\text{cm}^{-1}$  处分别有两个强的吸收峰, 在 304.2, 498.1 和 595.8  $\text{cm}^{-1}$  处有三个弱的吸收峰, 均归属于 C—C 振动基团<sup>[5]</sup>. 对 **b**, **c** 及 **a** 样品, 分

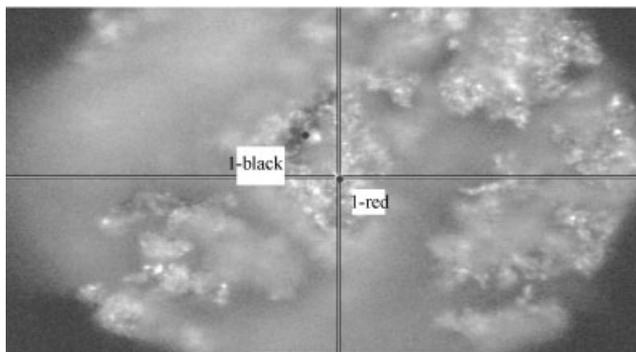


图 2(A) **d** 样品的显微照片( $\times 2000$  倍)(**d** 为  $n=4$  的煅烧产物)  
Figure 2(A) Micrograph of **d** sample ( $\times 2000$ ) (**d** is calcined product of  $n=4$ )

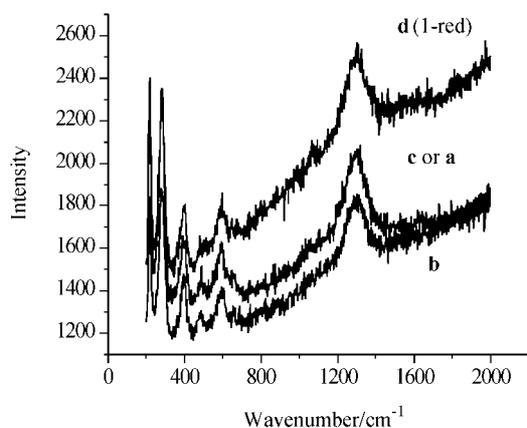


图 2(B) **b**, **c**, **d** 及 **a** 样品的拉曼光谱图

Figure 2(B) Raman scattering spectra of **b**, **c**, **d** and **a** samples

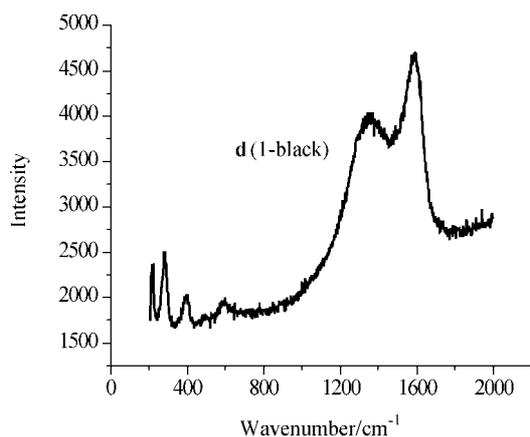


图 2(C) **d** 样品的拉曼光谱图

Figure 2(C) Raman scattering spectrum of **d** sample

别进行了拉曼光谱的全分析, 发现, 皆只有一种光谱图, 见图 2(B), 其中 **c** 和 **a** 的拉曼谱图很接近, 故只给出一种谱图。

图 2(B)说明在 **b**, **c** 及 **a** 样品中的炭颗粒量很少, 但相对于 **d** 样品, 分布比较均匀。由图 2(B)还可知, 在

$1305.1\text{ cm}^{-1}$  处的强峰, **d** 样品最高, 说明炭颗粒的含量最高; **c** 及 **a** 样品其次, 说明炭颗粒的含量低于 **d** 样品; 而 **b** 样品显然更低, 说明 NP-4 残留量很少。

### 2.3 纳米材料形貌结构的研究

图 3(G)为纯的 NP-4 相同条件下煅烧的产物, 其余为  $\beta\text{-FeOOH}$  混合不同比例的 NP-4 的煅烧产物, 由 2.2 节可知, NP-4 经过  $350\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧处理后主要以炭的形式存在。图 3(E)为 NP-4 添加量最多的煅烧产物, 此时  $n=4$ , 图中明显存在大的炭粒, 分布很不均匀, 图 2(A), 2(B)和 2(C)充分证明了这一点。但当 NP-4 添加量适量 ( $n=5$ ),  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  呈独立的四方形颗粒状, 而煅烧产生的炭颗粒分散于  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒的表面上, 从图 2(B)可知, 炭含量较低, 分布也比较均匀, 导致了晶粒的生长较规则, 而且也提高了颗粒分散性, 使粒径变得较小[见图 3(D)]。

我们还分别考察了纯样品和 NP-4 添加量最少的样品 ( $n=100$ )煅烧后所得  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  形貌, 发现: 由于很少的 NP-4 添加剂的作用, 两者煅烧后均呈膨胀的球体, 晶核向四周伸展, 形状很不规则[见图 3(C)和图 3(F)]。

以上结果说明, 在溶液中起分散作用的 NP-4 在固体中煅烧条件下对纳米晶体的形貌起决定性作用。

众所周知, 表面活性剂在溶液中可以减小液体的表面张力。依文献[6], 表面活性剂经过煅烧, 一般会产生“粘滞力”, 对生长的纳米晶粒就会产生“收缩力”, NP-4 作为一种非离子表面活性剂也不例外。因为 NP-4 在破乳得到的凝胶中分散很均匀, 纳米  $\beta\text{-FeOOH}$  晶粒被 NP-4 均匀地包裹, 从而有效地控制了晶体的生长, 使颗粒形貌呈现规则的四方形[见图 3(A)和 3(B)]。

由于所制得的纳米粉体本身不可避免地发生团聚, 若在该粉体中添加过量的 NP-4, 混合不均匀也将导致团聚更严重, 影响了所形成晶粒的形貌。

### 2.4 纳米材料的磁性分析

#### 2.4.1 比饱和磁化强度 $\sigma_s$

不同含量的 NP-4 混合后煅烧所得  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米颗粒的磁滞回线如图 4 所示, 各磁性参数见表 1。

如前所述, 比饱和磁化强度代表了磁性材料的磁性能大小。比较表 1 中数据, 明显看出: 未添加 NP-4 的煅烧产物 **b** 和添加少量 NP-4 的煅烧产物 **e** 比饱和磁化强度都很小, 具有很弱的磁性; 而当  $\beta\text{-FeOOH}$  与添加剂的物质的量比  $n=5$  时, 样品 **d** 的磁性显著增加, 可当  $n=4$  时, 样品的磁性又降低, 可见此时添加剂的量多了, 导致最终产生的炭量增多[见图 2(A)], 影响了磁性材料的性能; 对于样品 **a**, 由于制备方法的优势, 使  $\beta\text{-FeOOH}$  晶粒与添加剂能达到最大限度的均匀分散, 其磁性最强, 稍高于 **c** 样品, 可见, 混合的均匀程度的提高使样

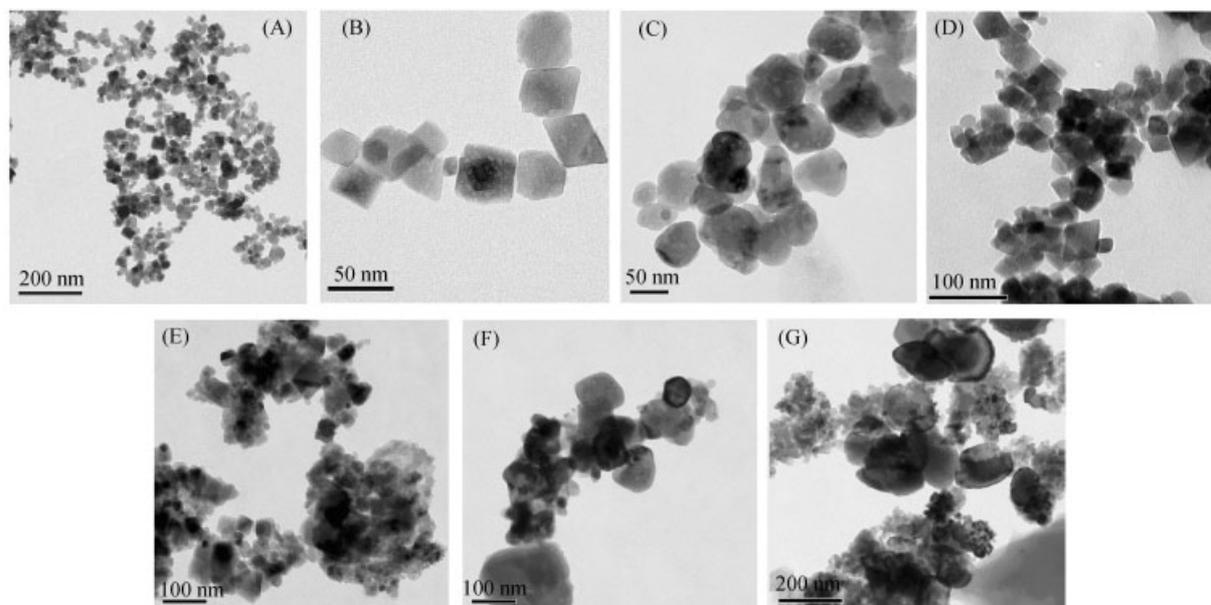


图3 混合不同量 NP-4 的煅烧产物的电镜图

(A)—凝胶, a; (B)—凝胶的 HRTEM, (C)— $\beta$ -FeOOH, b; (D), (E), (F)— $n=5$  (c), 4 (d), 100 (e); (G)—NP-4 的煅烧产物, f

Figure 3 TEM photos for sintering products of  $\beta$ -FeOOH and NP-4 with different ratio

品的  $\sigma_s$  值稍微增加. 一般磁性越强就意味着样品内磁矢量越有序, 这说明添加剂 NP-4 在样品的煅烧中可能产生一种“收缩力”, 从而增加了  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 实体的致密性<sup>[6]</sup>, 明显提高了内磁性矢量的有序性, 故 a, c 和 d 样品的磁性明显高于 e 和 b 样品.

表1  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的磁性参数

Table 1 The magnetic parameters of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

No.	$\sigma_s/(\text{emu}\cdot\text{g}^{-1})$	$\sigma_r/(\text{emu}\cdot\text{g}^{-1})$	$\sigma_r/\sigma_s$	$H_c/\text{Oe}$
a	47.16	14.2	0.301	144.4
c ( $n=5$ )	43.70	13.0	0.297	149.1
d ( $n=4$ )	24.87	7.0	0.281	144.0
e ( $n=100$ )	0.332	0.089	0.269	593.2
b	0.2076	0.06	0.267	616.1

$\sigma_s$ : 比饱和磁化强度;  $\sigma_r$ : 剩磁比饱和磁化强度;  $\sigma_r/\sigma_s$ : 矩形比( $s$ ).

#### 2.4.2 矫顽力

由表 1 看出: 所掺杂 NP-4 的量逐渐增多, 合成的  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的矫顽力逐渐减小. 由这些磁滞回线看出, 这些样品均为单畴颗粒聚集体, 按规定, 粒径小于 5  $\mu\text{m}$  的磁性颗粒即为单畴颗粒<sup>[7]</sup>. 单畴颗粒的矫顽力受两个方面的影响, 其一是颗粒的各向异性, 使得每个  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒趋向于沿 C 轴方向自发磁化; 其二为颗粒间相互作用, 颗粒间的相互作用使矫顽力下降, 颗粒间的相互接触使形状各向异性减少, 从而减小颗粒聚集体的矫顽力, 故每个单畴颗粒的矫顽力主要决定于磁晶各向异性 and 形状各向异性.

磁晶各向异性决定的矫顽力表示为:  $H_c = 2K/$

$\mu_0 Ms^{[7]}$  ( $K$  为磁晶各向异性常数). 磁晶各向异性常数由材料本身决定, 与颗粒的形状、大小无关, 即  $K$  变化不大, 但与饱和磁化强度成反比, 所以, 纯  $\beta$ -FeOOH 和添加很小量 NP-4 的煅烧产物, 与文献中 Vishal Narasimhan 等<sup>[8-10]</sup> 分别制备的针状、高磁性的  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相比,  $H_c$  值均很高.

而同是方形颗粒的一组物质 a, c, d 中, 它们的矫顽力相差并不明显, 即使 c 和 d 的颗粒较 a 的大, 虽然有学者解释过当单畴颗粒的粒径越小其矫顽力越大, 但是从 TEM 的比较直接得知 a 的粒径最小, 但其矫顽力没有明显的增加. 这可能是因为上述样品都是煅烧所得, 烧结对样品本身就有一定的影响, 如材料的均匀性与致密性, 导致晶粒内部, 晶粒边界上有些气孔和杂质. Wohlfarth<sup>[11]</sup> 根据粒子中的孔洞对  $H_c$  的影响推导出公式:

$$H_c = H_{c0}(1 - \rho_a/\rho_0) \quad (1)$$

其中,  $\rho_a$  为磁粉的测量密度,  $\rho_0$  为磁粉的标准密度. 由式 (1) 可知, 孔洞越多,  $\rho_a$  越小,  $H_c$  则越大. 根据已知的  $H_c$  的大小比较, 从表 1 可知, b 和 e 样品的  $H_c$  最大, 因而密度必定最小, 即纯  $\beta$ -FeOOH 或 NP-4 添加量少的  $\beta$ -FeOOH 烧结脱水后形成的孔洞最多, 致使其  $\rho_a$  最小; 而  $n=4$  的 d 样品  $\rho_a$  最大, 如图 3 中的 (B) 和 b 示, (C) 中的颗粒晶块含更多“白点”, 这就是由于高速电子能光束照射颗粒中的孔洞无反射形成的, 致使其  $\rho_a$  最小, 故 b 样品的  $H_c$  最大; 而  $n=4$  的 d 样品  $\rho_a$  最大, 这是由于 d 样品烧结后, NP-4 转变为炭存在于孔洞之间, 或者由于表面活性剂的收缩作用使成长中的颗粒更紧实而孔变

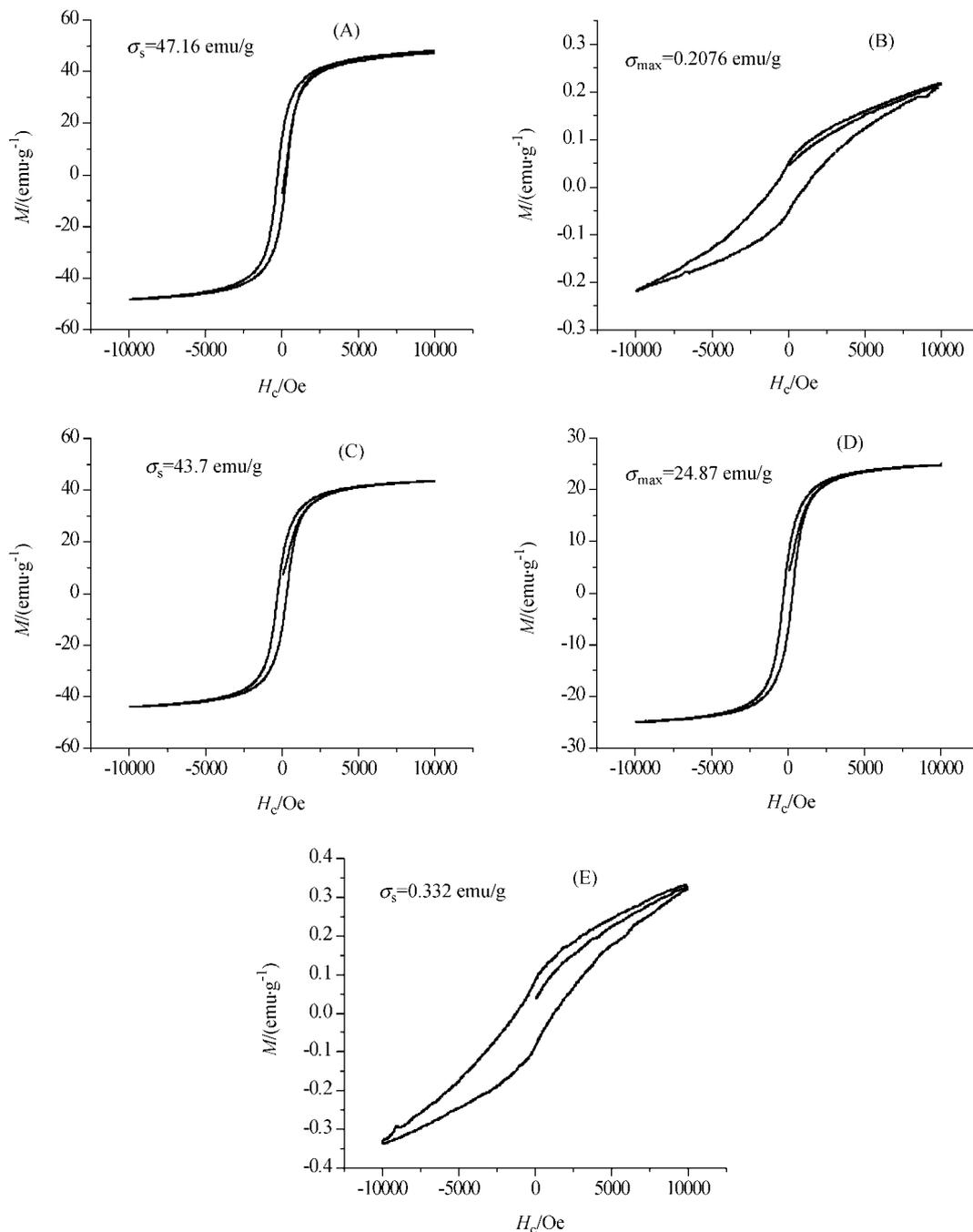


图4 不同含量的NP-4混合后煅烧所得 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒的磁滞回线

(A)—混合凝胶, a; (B)—纯 $\beta\text{-FeOOH}$ , b; (C), (D), (E)—分别是 $n=5$  (c), 4 (d), 100 (e)时的磁滞回线

Figure 4 The magnetic hysteresis curves of the sintering products with different NP-4 content

(A)—mix gel, a; (B)—pure  $\beta\text{-FeOOH}$ , b; (C), (D), (E)—magnetic hysteresis curves of products with  $n=5$  (c), 4 (d), 100 (e) respectively

小、变少, 故 NP-4 的添加量最多,  $\rho_a$  最大, 故矫顽力最小. c 所含添加剂相对少些, 以致其矫顽力比 a 和 d 样品都大些.

#### 2.4.3 矩形比 $s$

通常将  $M_r/M_s$  以及  $\sigma_r/\sigma_s$  的比值称为矩形比  $s$ , Wohlfarth<sup>[11]</sup> 于 1972 年测出单畴的针状  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的  $s=0.464$ , 本文合成出的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒的  $s$  值均较低, 可能是因为颗

粒形状不同: 针状颗粒的磁晶各向异性比方形的磁晶各向异性能大, 致使应力各向异性的差别大, 所以一般针形磁颗粒的矩形比大些. 以上各样品中 a 样品的  $s$  最高, 因为 TEM 显示其晶格结构程度好, 其应力有规则地分布. 可见, NP-4 的添加量和混和均匀程度对颗粒的晶格结构有一定的影响<sup>[10]</sup>.

### 3 结论

经非离子型添加剂混合煅烧制得的方形  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的饱和磁化强度和剩磁明显提高. 添加剂在煅烧中会产生“粘滞力”, 提高了样品的致密性和晶格结构的对称性, 增强了磁性样品内部的磁矢量的有序性, 使其磁性增强. 本文中的研究结果还表明, 样品表面炭的分布和材料的致密性对  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的性能也有很大影响, 导致了 **a**, **c** 和 **d** 三样品的性能不同. 对纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粉体的合成与磁性增强的研究将为制备一定形状的铁氧化物纳米颗粒提供重要参考.

### References

- 1 Li, Y.-Y.; Lin, G.-D. *The Physics of Ferrite*, Science Press, Beijing, **1978**, p. 6 (in Chinese).  
(李荫远, 李国栋, 铁氧化物物理学, 科学出版社, 北京, **1978**, p. 6.)
- 2 Lin, G.; Zhonghua, W.; Tao, L.; Shihe, Y. *Physica E* **2000**, *8*, 199.
- 3 Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides*, New York Cambridge Press, New York, **1996**, pp. 1~572.
- 4 Narasimhan, B. R. V.; Prabhakar, S.; Manobar, P.; Gnanam, F. D. *Mater. Lett.* **2002**, *52*, 2955.
- 5 John, A. D. *Analytical Chemistry Handbook*, McGraw-Hill Book Co., Singapore, **1998**, p. 6, p. 58.
- 6 Raine, S. B.; Ghatpande, M. S. *Trans. SAEST* **2002**, *37(3&4)*, 95.
- 7 Zhou, Z.-G. *The Ferrite*, Science Press, Beijing, **1981**, p. 56 (in Chinese).  
(周志刚, 铁氧化物, 科学出版社, 北京, **1981**, p. 56.)
- 8 Vishal, C.; Pushan, A.; Soma, C.; Maitra, A. N. *Mater. Lett.* **1996**, *26*, 21.
- 9 Mallinson, J. C. *The Foundation of Magnetic Recording*, 2nd Ed., Academic Press, San Diego, **1993**, p. 29.
- 10 Narasimhan, B. R. V.; Prabhakar, S.; Manobar, P.; Gnanam, F. D. *Mater. Lett.* **2002**, *52*, 295.
- 11 Wohlfarth, E. P.; Liu, Z.-M.; Zhang, X.; Song, Y.-S. *The Magnetic Ferrite*, Publishing House of Electronics Industry, Beijing, **1993**, *1*, p. 278 (in Chinese).  
(Wohlfarth E. P., 刘增民, 张熙, 宋玉升, 铁磁材料, 电子工业出版社, 北京, **1993**, *1*, p. 278).

(A0602273 ZHAO, X. J.; DONG, H. Z.)