

Fe₃O₄纳米晶的粒径控制合成、表征及其吸波性能

颜爱国, 邱冠周, 刘小鹤, 史蓉蓉, 张 宁, 衣 冉, 李永波, 高冠华

(中南大学资源加工与生物工程学院无机材料系, 长沙 410083)

摘要 采用十二烷基磺酸钠和聚乙二醇作为保护剂, 成功地制备出 Fe₃O₄ 纳米晶. 通过改变实验条件, 可在 10 ~ 200 nm 范围内有效调控 Fe₃O₄ 纳米晶的粒径. 采用 X 射线衍射仪、透射电子显微镜和扫描电子显微镜等对样品的微观结构、粒径和形貌进行了分析. 结果表明, 所得尖晶石型 Fe₃O₄ 纳米晶粒径均匀, 形貌均为球形. 利用振动样品磁场计测量了不同粒径样品的磁性能. 结果显示, 粒径小时, 随着粒径的增加, Fe₃O₄ 的饱和磁化强度 M_s 逐渐增加, 但当粒径增加到 80 nm 时, M_s 达到最大值; 随着粒径的减小, 矫顽力也随之减小. 利用矢量网络分析仪对不同粒径样品的电磁性能和吸波性能进行了研究, 结果表明, 当 Fe₃O₄ 纳米晶的粒径小于 100 nm 时, 吸波性能良好, 其中, 粒径为 20 nm 的样品吸收峰的峰值在 8 GHz 附近达到了 -32 dB.

关键词 Fe₃O₄ 纳米晶; 溶剂热法; 粒径控制; 磁性能; 吸波性能

中图分类号 O614

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)01-0023-05

铁氧体是最早实用化的电磁波吸收剂, 20 世纪 50 年代, 铁氧体及其复合材料即已被用作侦察机和舰艇等的吸波涂层. 由于铁氧体的吸波性能好, 频带较宽且价廉易得, 所以目前仍广泛应用于隐身飞行器设计中. 但其缺点是密度大, 高温特性差. 为了克服这些不足, 各国科学家都在尝试研制新型铁氧体材料, 其中的一个重要方向就是通过调控铁氧体的粒径和均匀度来获得性能优异的吸波材料.

Fe₃O₄ 是尖晶石型铁氧体的代表. 纳米尺度的 Fe₃O₄ 粉体材料是一种具有发展潜力的电磁波吸收剂, 实现对 Fe₃O₄ 纳米晶的粒径控制合成, 无论是在吸波材料的研制方面, 还是在基础研究方面都具有重要的意义. 近 10 年来, 国内外已发展出多种制备铁氧体纳米晶的方法, 其中包括共沉淀法、热解羰基前驱体法、水热法和溶剂热法等^[1~11], 但是, 用这些方法制备的产品粒径不均匀, 通常小于 30 nm 或大于 200 nm. Sugimoto^[12] 在铁氧体的粒径控制合成方面做了大量工作, 最近利用溶胶-凝胶法成功地制备出 100 nm 到几个微米的 Fe₃O₄ 颗粒. 然而, 在纳米尺度范围内, 对 Fe₃O₄ 纳米晶的粒径和均匀度进行调控合成以得到一系列不同粒径、尺度均一的 Fe₃O₄ 纳米粒子依然具有挑战性.

最近, 我们利用溶液化学法^[13], 在双表面活性剂的辅助下成功地制备出粒径均一的 Fe₃O₄ 纳米晶, 并通过改变实验条件对其粒径进行调控, 得到了粒径在 15 ~ 190 nm 范围内的一系列 Fe₃O₄ 纳米晶样品. 本文利用该方法进一步探讨了 Fe₃O₄ 样品的粒径大小对磁性能和电磁参数的影响, 并利用 MATLAB 编程对测得的电磁参数进行模拟计算, 获得了在 2 ~ 18 GHz 范围内样品的粒径大小对吸波性能的影响规律. 该项研究不仅对 Fe₃O₄ 纳米粉体材料在隐身技术方面的应用具有重大的意义, 而且对其它尖晶石型铁氧体纳米材料的粒径控制合成和吸波性能研究也具有重要意义.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化铁(FeCl₃ · 6H₂O)、乙二醇、醋酸钠(NaAc · 3H₂O)、十二烷基磺酸钠(SDS)和无水乙醇均为分析纯, 聚乙二醇(PEG 6000)为化学纯.

采用德国 Bruker D8 型 X 射线衍射仪($\lambda = 0.15418$ nm, $V = 40$ kV, $I = 40$ mA)分析样品的物相结

收稿日期: 2007-06-01.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50504017)、湖南省科技计划重点项目(批准号: 2007FJ3008)、湖南省博士后科研资助专项计划(批准号: 2006FJ4230)和中国博士后科学基金(批准号: 20060400262)资助.

联系人简介: 刘小鹤, 男, 博士, 副教授, 从事无机纳米材料、生物材料与吸波材料研究. E-mail: liuxh@mail.csu.edu.cn

构;分别使用美国 FEI 公司生产的 XL30 S-FEG 型扫描电子显微镜 ($V = 20 \text{ kV}$) 和日本 JEOL 公司生产的 JEM-200CX 型透射电子显微镜 ($V = 160 \text{ kV}$) 对样品的粒径和形貌进行分析;分别使用南京大学仪器厂生产的 HH-15 型振动样品磁场计和美国安捷伦公司生产的 8720ET 型矢量网络分析仪对 Fe_3O_4 样品进行了磁性能和电磁参数测量。

1.2 实验过程

参照文献[13]方法,将 $3.0 \text{ mmol FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 均匀地分散在 25.0 mL 乙二醇中制成溶液,并在磁力搅拌下依次加入醋酸钠 (15.0 mmol), SDS (4.0 mmol) 和 PEG (0.4 g , 7.0 mmol), 使之充分分散后,将该混合物转移至 50 mL 容量的高压反应釜中密封,最后将高压反应釜置于恒温箱中加热到 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 84 h . 待反应体系自然冷却后,将所得悬浊液离心分离得到黑色的粉末状物质. 用无水乙醇洗涤该粉末 4 次以除去表面吸附的活性剂和溶剂. 于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 6 h , 以除去粉末表面吸附的无水乙醇,最终制得 Fe_3O_4 纳米晶. 通过改变反应条件如反应时间、 FeCl_3 的起始浓度以及表面活性剂与 FeCl_3 的摩尔比等对 Fe_3O_4 纳米晶的粒径进行调控。

2 结果与讨论

2.1 Fe_3O_4 纳米晶的粒径控制合成和表征

在溶液相化学合成体系中,常常利用表面活性剂来对纳米粒子的粒径和均匀度进行控制^[14,15]. 一般来说,表面活性剂的作用效果是由纳米颗粒的粒径大小和粒径均匀度来衡量的,粒径越小越均匀,表明表面活性剂的作用越强. 在尝试了多种表面活性剂之后,最后选用 SDS 和 PEG 双表面活性剂来控制合成 Fe_3O_4 纳米晶.

图 1 为在典型的反应条件下得到的 Fe_3O_4 粉末的 X 射线粉末衍射 (XRD) 图谱. 图 1 中所有衍射峰均指示该粉末样品为具有立方晶系尖晶石型结构的 Fe_3O_4 , 晶格常数 $a = 0.8396 \text{ nm}$ (JSPDS 19-0629), 没有发现杂峰,说明用该方法成功地制备出了纯净的 Fe_3O_4 晶体.

为了进一步了解制得的 Fe_3O_4 晶体的粒径大小和形貌特征,对其分别进行了透射电镜和扫描电镜分析(图 2). 从图 2 可以看出, Fe_3O_4 晶体的形状几乎都是球形;粒径比较均匀,颗粒的粒径集中在 130 nm .

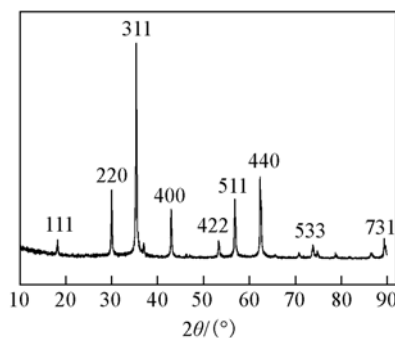


Fig. 1 XRD pattern of Fe_3O_4 nanoparticles

Synthesized with the mixed protective agents of 4.0 mmol of SDS and 0.4 g of PEG at $180 \text{ }^\circ\text{C}$ for 84 h .

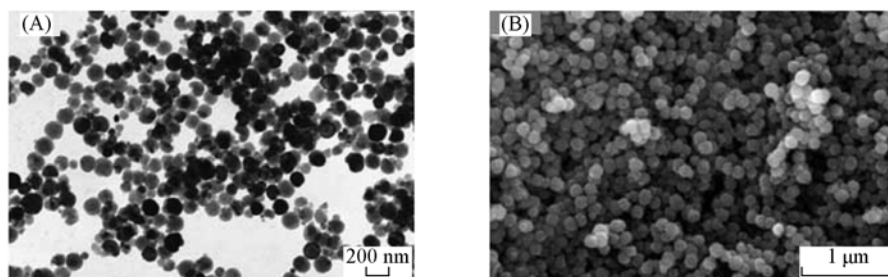


Fig. 2 TEM (A) and SEM (B) images of Fe_3O_4 nanoparticles

Synthesized with the mixed protective agents of 4.0 mmol of SDS and 0.4 g of PEG at $180 \text{ }^\circ\text{C}$ for 84 h .

与文献[13]发现的规律类似,通过改变反应条件,能对 Fe_3O_4 纳米晶的粒径进行调控. 在其它条件不变的情况下,将反应时间分别缩短至 72 , 24 和 6 h ,相应地能得到粒径分别为 80 , 60 和 20 nm 的 Fe_3O_4 纳米晶,说明随着反应时间的缩短,粒径也相应地减小,但若反应时间低于 6 h ,则没有产物生成;改变反应前驱物 FeCl_3 的摩尔量,将其由 3.0 mmol 分别减至 0.75 mmol 或者增至 6.0 mmol ,反应 24 h 后,得到产品的粒径分别为 10 和 200 nm ;当反应时间为 24 h , SDS 与 FeCl_3 的摩尔比从 $4:3$ 分别

增加到 5:3 和 6:3 时(PEG 的量也按比例改变, PEG 与 SDS 的摩尔比保持在 7:4), Fe₃O₄ 纳米晶的粒径由大约 60 nm 分别减小到 30 和 20 nm, 说明随着表面活性剂浓度的增加, Fe₃O₄ 纳米晶的粒径在不断减小.

2.2 Fe₃O₄ 纳米晶的粒径大小对磁性能的影响

图 3(A), (B), (C) 和(D) 分别为常温下($T = 300$ K)测得的平均粒径为 20, 60, 80 和 130 nm 的 Fe₃O₄ 纳米晶的磁滞回线. 由图 3 可以看出, 粒径小时, 随着粒径的增大, Fe₃O₄ 的饱和磁化强度(M_s) 逐渐增加, 但当粒径增大到 80 nm 时, M_s 达到最大值(约 $83.5 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$), 与已商业化的超细 Fe₃O₄ 粉末的值($84.5 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$) 接近. 粒径继续增大, M_s 并不再增加(如粒径为 130 nm 的 Fe₃O₄ 纳米晶, 其 M_s 仅为 $83 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$). 随着粒径的减小, 矫顽力也随之减小(从 130 nm 时的 $9.389 \times 10^3 \text{ A/m}$ 下降到 20 nm 时的 $5.012 \times 10^3 \text{ A/m}$), 表明随着粒径的逐步减小, Fe₃O₄ 越来越表现出超顺磁性的特点. 类似的现象在文献[2]中也有报道.

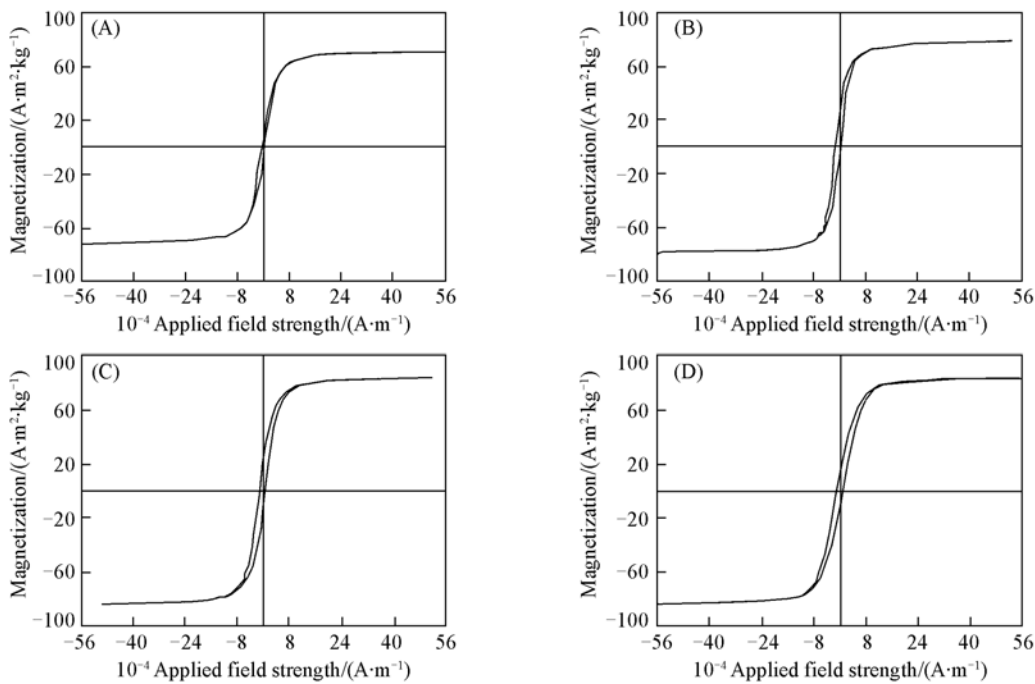


Fig. 3 Hysteresis loops of Fe₃O₄ nanoparticles with different sizes at room temperature

(A) 20 nm, $M_s = 71.7 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, $H_c = 5.012 \times 10^3 \text{ A/m}$; (B) 60 nm, $M_s = 78.2 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, $H_c = 7.241 \times 10^3 \text{ A/m}$;

(C) 80 nm, $M_s = 83.5 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, $H_c = 7.161 \times 10^3 \text{ A/m}$; (D) 130 nm, $M_s = 83 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, $H_c = 9.389 \times 10^3 \text{ A/m}$.

2.3 Fe₃O₄ 纳米晶的粒径大小对吸波性能的影响

介电常数和磁导率是表征吸收剂电磁特性的本征参数, 在交变磁场的作用下, 二者分别用复数形式表示为 $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$ (ϵ' 和 ϵ'' 分别为复介电常数的实部和虚部) 及 $\mu_r = \mu' - j\mu''$ (μ' 和 μ'' 分别为复磁导率的实部和虚部).

为探讨 Fe₃O₄ 吸收剂的粒径大小对吸波效能的影响, 选择了 130, 60 和 20 nm 3 个样品, 在 2 ~ 18 GHz 范围内分别测出它们的电磁参数(Fe₃O₄ 粉末与石蜡以 3:1 的质量比混合均匀, 然后均被压制同轴环, 其厚度分别为 3.32, 2.90 和 3.20 mm), 得到图 4 所示的电磁参数频谱图, 从图 4 中可以发现, 粒径为 130 和 20 nm 的两个样品的介电常数实部和磁导率的实部的变化趋势相似, 两者的介电常数实部(ϵ') 均先平缓地波动后迅速增大, 在 12 ~ 15 GHz 范围内出现了波峰, 粒径越大, 峰值越大; 磁导率的实部(μ') 曲线几乎重合, 均是先下降再波动上升, 在 16 ~ 18 GHz 范围内都出现了波峰, 其峰值几乎相等, 表明粒径大小对磁导率实部的影响较小; 两个样品介电常数虚部(ϵ'') 的变化规律也很相似, 都在 8 ~ 10 GHz 和 14 ~ 17 GHz 范围内分别出现了小和大两个波峰, 粒径越大, 峰值越大. 粒径为 60 nm 的样品, 其上述 3 个电磁参数变化规律并不介于前两个样品之间, 可能与其厚度偏小有关. 3 个样品

的磁导率虚部(μ'')的变化基本一致,都是先较快下降后缓慢上升,形成一个小的波峰再下降,波峰的位置和峰值各有不同.

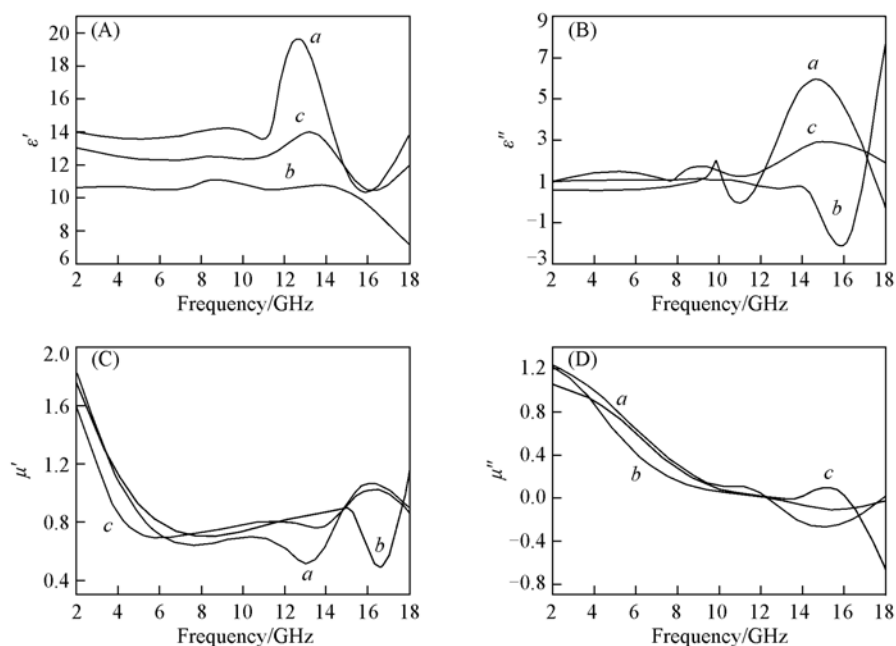


Fig. 4 Frequency dependence on real (ϵ') and imaginary parts (ϵ'') of permittivity and real (μ') and imaginary parts (μ'') of permeability for different sizes of Fe_3O_4 nanoparticles

a. 130 nm; b. 60 nm; c. 20 nm.

根据上述电磁参数的测试结果,利用 MATLAB 编程进行模拟计算,可得到相应的反射率(R)与频率(f)的关系曲线(图 5). 从图 5 可以看出:(1) 粒径大小对吸波性能有明显影响. 当 Fe_3O_4 纳米晶的粒径小于 100 nm 时,吸波性能良好. 例如,粒径为 20 nm 的样品吸收峰的峰值在 8 GHz 附近达到了 -32 dB,吸收峰低于 -10 dB 的峰宽达 2 GHz;粒径为 60 nm 的样品在 9 GHz 附近峰值也达到了 -26 dB,吸收峰低于 -10 dB 的峰宽也达 2 GHz. (2) 粒径大小对吸收峰的位置也有影响,吸收峰的位置会随着粒径的变化而发生迁移. 如,粒径为 20 nm 的样品,其吸收峰在 6.5 ~ 8.5 GHz;60 nm 粒径的样品,其吸收峰的位置介于 8 ~ 10 GHz. 产生上述现象的原因还有待于进一步的探索,但该现象的发现无疑为研发宽频且高效的新型微波吸收剂提供了有益的借鉴.

3 结 论

利用溶液化学法成功地制备出尺度均一的 Fe_3O_4 纳米晶,并通过改变实验条件对其粒径进行系统控制,得到了粒径范围在 10 ~ 200 nm 的一系列 Fe_3O_4 纳米晶样品. 磁性能检测结果表明, Fe_3O_4 纳米晶的粒径大小对其磁性能有明显影响. 粒径小时,随着粒径的增大, Fe_3O_4 的饱和磁化强度 M_s 逐渐增加,但当粒径增大到 80 nm 时, M_s 达到最大值(约 $83.5 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$),继续增大粒径, M_s 并不增加;随着粒径的减小,矫顽力也随之减小. Fe_3O_4 纳米晶样品的粒径大小对其吸波性能也有较大影响. 实验结果表明,当 Fe_3O_4 纳米晶的粒径小于 100 nm 时,吸波性能良好,粒径为 20 和 60 nm 的样品吸收峰的峰值分别达到了 -32 和 -26 dB,低于 -10 dB 的频带均达到 2 GHz;吸收峰的位置还会随着粒径大小的变化而发生迁移.

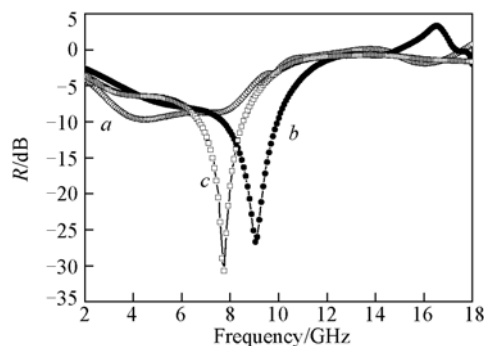


Fig. 5 Absorption characteristics of different sizes of Fe_3O_4 nanoparticles at radar band from 2 GHz to 18 GHz

a. 130 nm; b. 60 nm; c. 20 nm.

参 考 文 献

- [1] Hyeon T. , Chung Y. , Park J. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J] , 2002 , **106**(207) : 6831—6833
- [2] Sun S. H. , Zeng H. , Robinson D. B. . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2004 , **126**(1) : 273—279
- [3] Yu S. , Yoshimura M. . Chem. Mater. [J] , 2000 , **12**(12) : 3805—3810
- [4] Gee S. H. , Hong Y. K. , Erickson D. W. , *et al.* . J. Appl. Phys. [J] , 2003 , **93**(10) : 7560—7562
- [5] Jolivet J. , Chanéac C. , Tronc E. . Chem. Commun. [J] , 2004 , **93**(10) : 481—487
- [6] Li F. , Liu J. , Evans D. G. , *et al.* . Chem. Mater. [J] , 2004 , **16**(8) : 1597—1602
- [7] Harris L. A. , Goff J. D. , Carmichael A. Y. , *et al.* . Chem. Mater. [J] , 2003 , **15**(6) : 1367—1377
- [8] Zhou Z. H. , Wang J. , Liu X. , *et al.* . J. Mater. Chem. [J] , 2001 , **11**(12) : 3110—3115
- [9] Sahoo Y. , Cheon M. , Wang S. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J] , 2004 , **108**(11) : 3380—3383
- [10] Song Q. , Zhang Z. J. . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2004 , **126**(19) : 6164—6168
- [11] Deng H. , Li X. L. , Peng Q. , *et al.* . Angew. Chem. Int. Ed. [J] , 2005 , **44**(18) : 2782—2785
- [12] Sugimoto T. . Monodispersed Particles[M] , New York: Elsevier, 2001: 368—373
- [13] Yan A. G. , Liu X. H. , Qiu G. Z. , *et al.* . J. Alloys Compd. [J] , doi: 10.1016/j. jallcom. 2007. 04. 019
- [14] Black C. T. , Murray C. B. , Sandstrom R. L. , *et al.* . Science[J] , 2000 , **290** : 1131—1134
- [15] Frédéric Dumestre, Bruno Chaudret, Catherine Amiens, *et al.* . Science[J] , 2004 , **303** : 821—823

Size-controlled Synthesis, Characterization and Microwave Absorption Efficiency of Fe₃O₄ Nanocrystallines

YAN Ai-Guo, QIU Guan-Zhou, LIU Xiao-He* , SHI Rong-Rong, ZHANG Ning, YI Ran,
LI Yong-Bo, GAO Guan-Hua

(Department of Inorganic Materials, School of Resources Processing and Bioengineering,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract Fe₃O₄ nanocrystallines were successfully prepared by using the mixed surfactants of SDS and PEG as the protective reagents. The sizes of the nanoparticles can be varied from 10 to 200 nm by adjusting the experimental conditions. The microstructure, size and morphology of the products were investigated in detail by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and scanning electron microscopy (SEM). The results indicate that uniform spinel Fe₃O₄ nanospheres were achieved. Magnetic studies on the samples with different sizes reveal that when the size of product is below 80 nm, the saturation magnetization (M_s) increases as the particle size increases, where the coercive force (H_c) decreases as the particle size decreases. Both of electromagnetic performance and microwave adsorption property of Fe₃O₄ nanocrystallines with different sizes were measured by a vector network analyzer(VNA) technique in the frequency region of 2—18 GHz. The results indicate that when the sizes of the samples are below 100 nm, Fe₃O₄ nanocrystallines exhibit a better microwave adsorption property. For example, the reflection loss is up to 32 dB for the sample with the nanoparticle size of 20 nm.

Keywords Fe₃O₄ nanocrystalline; Solvothermal method; Size-control; Magnetic property; Microwave adsorption property

(Ed. : M, G)