

文章编号: 1000-324X(2003)04-0929-04

纳米 Fe_3O_4 磁性粒子的制备及物性研究

李 咏^{1,2}, 侯乙东¹, 李旦振¹, 张 安², 付贤智¹

(1. 福州大学光催化研究所, 福建福州 350002; 2. 福建师大附中, 福建福州 350007)

摘 要: 利用滴定水解法制备了 Fe_3O_4 纳米颗粒, 经 XRD 和漫反射吸收谱分析, Fe_3O_4 晶粒粒径约为 18nm, 从紫外至近红外 (200~3000nm) 均有很强的光吸收. 纳米 Fe_3O_4 有明显的负磁阻和湿敏效应, 其阻抗随磁感应强度和湿度的增大而减小.

关 键 词: 滴定水解法; 磁阻; 纳米颗粒; 湿敏特性

中图分类号: O611; TB383 **文献标识码:** A

1 引言

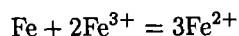
近年来, 有关纳米粒子的制备方法及其物性的研究受到很大的重视^[1,2], 这不仅因为纳米粒子在基本理论上具有重大意义^[3], 而且在实际应用中有广泛的用途^[4]. 制备纳米级的四氧化三铁 (Fe_3O_4), 有望取代传统的微米级 Fe_3O_4 , 以其显著的磁敏、气湿敏特性在高密度磁记录材料^[5]、气湿敏传感器件、磁性免疫细胞分离^[6]、核磁共振的造影成像以及药物控制释放^[7]等领域有巨大的应用前景.

本文采用滴定水解法新工艺合成 Fe_3O_4 微粒, 考察了 Fe_3O_4 在不同磁感应强度下的磁阻特性和不同湿度条件下的湿敏特性, 并结合 Fe_3O_4 微粒的 XRD、漫反射吸收谱等表征结果, 对其磁阻特性和湿敏特性作用机理进行了初步探讨.

2 实验

2.1 Fe_3O_4 的制备

采用氢氧化氨 (NH_4OH) 溶液水解六水合三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 与铁粉 (Fe) 的混合溶液制备 Fe_3O_4 纳米微粒. 反应方程式为:



具体过程如图 1 所示: 将 Fe 与 FeCl_3 按 1:8 的比例混合配成反应混合液, 在氮气的保护下溶解于去离子水中, 在强烈的磁力搅拌下, 将 1.5mol/L 的氨水缓慢加入上述铁盐的混合

收稿日期: 2002-06-10, 收到修改稿日期: 2002-08-12

基金项目: 国家自然科学基金 (20133010, 20073007, 20273014); 福建省自然科学基金 (A0010014, D002003); 福建省教育厅重点项目 (JA02138); 福州大学科技发展基金 (XKJ(QD)-0105).

作者简介: 李 咏 (1982-), 男, 学士. 通讯联系人: 李旦振, E-mail: dzli@fzu.edu.cn

溶液中, 水浴温度控制在约 80°C , 当 pH 值升高到 6~7 时, 铁盐水解产生大量黑色 Fe_3O_4 晶体粒子, 继续滴加氨水至 $\text{pH}=9\sim 10$, 使水解趋于完全. 水解基本完成后, 将水浴温度控制在约 90°C , 继续加热 1h. 过滤洗涤不溶物, 将之置于真空炉内烘干, 即制得 Fe_3O_4 粉末.

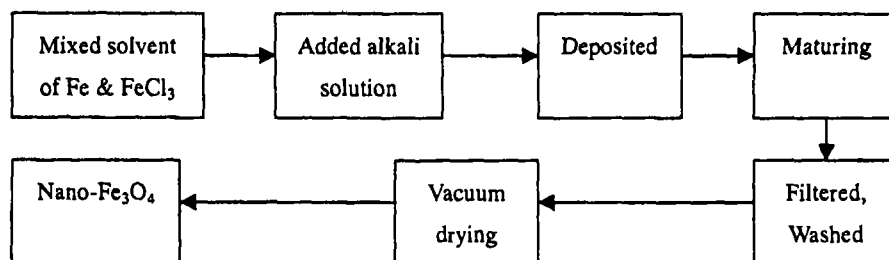


图 1 制备流程

Fig. 1 Program of preparation

2.2 Fe_3O_4 器件的制备

在玻璃基片上作一对梳齿形导电电极, 并从电极引出两条铜丝, 置于烘箱中加热固化. 将 Fe_3O_4 微粒进行研磨后, 加入适量去离子水充分搅拌成浆. 将其均匀地涂敷在基片上, 真空烘干.

2.3 磁阻、湿敏特性的测试

在室温和 $0\sim 0.42\text{T}$ 的磁感应强度 (B) 下测试 Fe_3O_4 的磁阻 (R) 特性. 不同的湿度环境是由不同种类的饱和盐溶液得到的, 测试时将被测元件置于盛有饱和盐溶液的瓶中, 用 TH2816 型宽频 LCR 数字电桥测出其湿敏特性.

2.4 结构表征测试

X 射线衍射 (XRD) 是用 Philip X'Pert-MPD 型 X 射线粉末衍射仪测定, 采用 Cu 靶 (K_{α} , $\lambda=0.1504\text{nm}$), 石墨单色器, 工作电压 35kV , 电流 15mA . 晶粒大小用 Scherrer 公式^[8]由衍射线宽度求得. 漫反射吸收光谱 (DRS) 用美国 VARIAN 公司的 Carry 500 紫外 / 可见 / 近红外分光光度计测试.

3 结果和讨论

图 2 是纳米 Fe_3O_4 粉末的 X 射线衍射图. XRD 结果表明 Fe_3O_4 粉末具有反尖晶石型晶体结构^[9], 且衍射峰有明显的宽化. Deby-Scherrer 半宽法计算出的颗粒平均尺寸为 18nm . 漫反射吸收谱 (图 3) 可以看出该样品从紫外至近红外 ($250\sim 3000\text{nm}$) 均有很强光吸收, 特别在 3.6eV 处有明显的吸收边.

3.1 Fe_3O_4 的磁阻特性

图 4 是纳米 Fe_3O_4 室温下的磁阻特性, 由图可以看出, 随着磁感应强度 B 的增大, Fe_3O_4 的阻值减小, 存在着负磁阻效应, 这可能是当外磁场不存在时, Fe_3O_4 微晶中的本征磁矩是杂乱无章的, 磁化强度较小. 当施加静磁场 B 时, 本征磁矩朝磁场方向旋转, 经过 t 秒之后, 基本上达到平衡的磁化强度 m_0 , 平衡的磁化强度 m_0 依赖于外磁场的大小和晶格的温度, 晶格离子的热运动在电子的位置上产生磁场涨落, 它阻碍电子自旋顺利地跟随外场运动, 产生强烈的与自旋相关的界面散射^[10]. 因此在磁化的过程中, 自旋体系通过自旋-晶格的相互作用把能量交给晶格, 自旋体系的有序程度增加了. 其次, 当有外磁场 B 存在

时, 自旋磁矩 μ_s 平行磁场的电子有附加势能 $-\mu_s B$, 能量降低了. 而自旋磁矩同磁场方向相

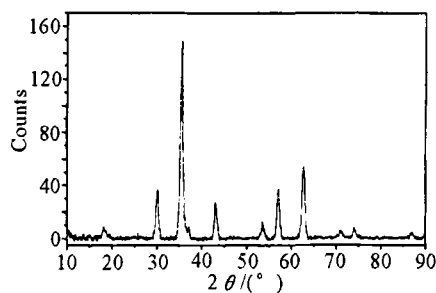


图 2 Fe_3O_4 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD pattern of Fe_3O_4

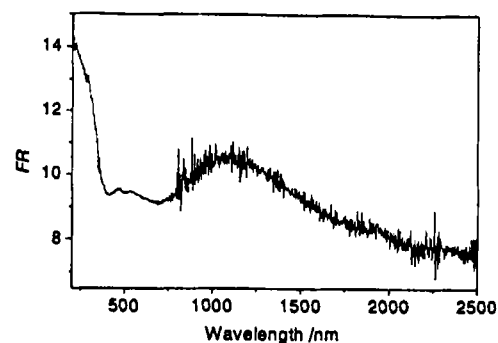


图 3 Fe_3O_4 漫反射吸收光谱

Fig. 3 Diffusive reflectance spectrum of Fe_3O_4

反的电子附加势能为 $\mu_s B$, 能量升高了. 在热力学平衡状况下, 电子必先填在能量较低的能级, 因此在费米能级的附近. 有一部分磁矩本来同磁场反平行的电子变到同磁场平行的方向, 直到两种取向的电子最高能量相等, 电子的浓度增加了, 因此在外磁场下, 电阻随磁感应强度的增加而减小.

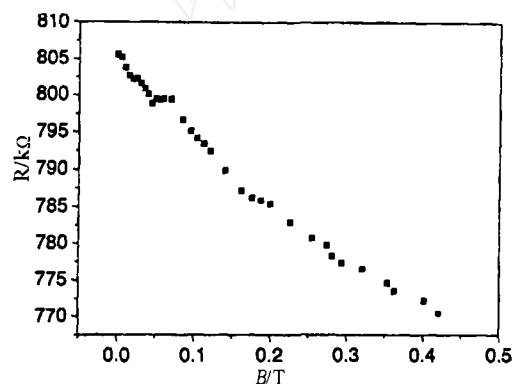


图 4 Fe_3O_4 的室温磁阻特性

Fig. 4 Magnetoresistivity of Fe_3O_4 at room temperature

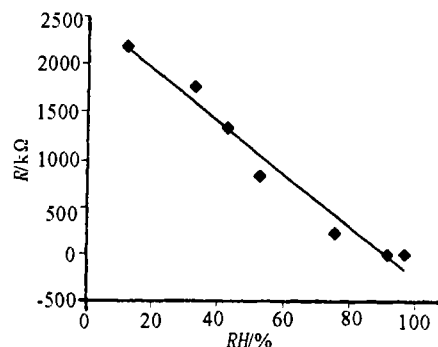


图 5 Fe_3O_4 的湿敏特性

Fig. 5 Humidity sensitive character of Fe_3O_4

3.2 Fe_3O_4 的湿敏特性

许多氧化物可以作为湿敏材料, 它们的阻抗随环境湿度的变化而变化. 图 5 是纳米 Fe_3O_4 的湿敏特性, 由图可以看出, 阻抗随着湿度的增大而减小, 对 Fe_3O_4 湿敏传感器来说, 其表面的吸附特点对其湿敏性能是十分重要的. 通常情况下, 水在常温下就可以在氧化物表面形成羟基 (OH), 即氧化物表面覆盖一层羟基^[11]. 这些羟基可作为进一步物理吸附水的中心, 水分子与羟基间以氢键的形式吸附, 在高湿度环境下氧化物表面可以形成多层物理吸附水. 在常温下, 把氧化物置于真空和低湿度环境, 其表面的物理吸附水可以脱附, 氧化物表面的物理吸附水会引起氧化物表面能带的弯曲, 这种表面能带的弯曲可影响氧化物的电导. 当 Fe_3O_4 表面存在物理吸附水时, OH 被极性水分子环绕, 随着环境湿度的改变, 环绕 OH 的水分子的数量发生变化, 这就引起表面有效偶极矩变化, 从而使表面态能级发生

变化。当物理吸附水增加时,表面态向氧化物内部注入电子,表面能带下弯,电导增大,电阻减小;反之,则从氧化物内部抽取电子,表面能带上弯,电导降低,电阻增大。另一方面,在反尖晶石结构的 Fe_3O_4 晶体中, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 占有结晶学上等效的八面体位置,它们交换位置不会引起晶体能量的变化,而且近邻八面体位置上的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 相距很近,电子云有一定程度的交叠,因而电子很容易通过隧道效应在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间实现交换。在由物理吸附水引起的表面电场的作用下,由于这种电子交换,就实现了电子在晶体中由一处到另一处的定向漂移,即增大了电导。

3.3 结语

采用滴定水解法制备了粒径约 18nm 左右的 Fe_3O_4 纳米粒子,从紫外至近红外 (200~3000nm) 均有很强光吸收,特别在 3.6eV 处有明显的吸收边。纳米 Fe_3O_4 室温下有显著的负磁阻和湿敏效应,其阻抗随磁感应强度和湿度的增大而减小。

参考文献

- [1] Vijayakumar R, Koltypin Y, Felner I, *et al.* *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater.*, 2000, **286** (1): 101-105.
- [2] 邱星屏. 厦门大学学报 (自然科学版). 1999, **38** (5): 711-715.
- [3] Tryk D A, Fujishima A, Honda K. *Electrochimica ACTA*, 2000, **45** (15-16): 2363-2376.
- [4] O'Connor C J, Seip C, Sangregorio C, *et al.* *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Tec. A*, 1999, **334**: 1135-1154.
- [5] Pohm V A, Daughton J M, Brown J, *et al.* *IEEE Trans. Magn.*, 1995, **31**: 3200-3204.
- [6] Schuler D, Frankel R B. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1999, **52** (4): 464-468.
- [7] Ruuge E K, Rusetski A N. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1993, **122**: 335-339.
- [8] 刘维桥, 孙桂大. 固体催化剂实用研究方法, 北京: 中国石化出版社, 2000. 87.
- [9] 徐毓龙. 氧化物与化合物半导体基础. 西安: 西电出版社, 1991. 205.
- [10] 蔡建旺, 赵见高, 詹文山, 等. 物理学进展, 1997, **17** (2): 119-149.
- [11] 严百平, 朱秉升. 西安交通大学学报, 1997, **31** (8): 39-42.

Preparation and Properties of Fe_3O_4 Magnetic Nano-particles

LI Peng^{1,2}, HOU Yi-Dong¹, LI Dan-Zhen¹, ZHANG An², FU Xian-Zhi¹

(1. Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China ; 2. Affiliated Middle School of Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: The Fe_3O_4 magnetic nano-particles prepared by the titration hydrolyzation method were studied with X-ray diffraction(XRD), UV-Vis diffusive reflectance spectrum(DRS), Magnetoresistance measurement and digital bridge LCR. The results show that the Fe_3O_4 magnetic particles have strong absorptions in the rang from 250nm to 3000nm ; the average diameter of the Fe_3O_4 nano-particles is about 18nm. The Fe_3O_4 granular film has obvious negative magnetoresistivity effect and humidity sensitive character. The impedance of the Fe_3O_4 nano-particles decreases with increasing magnetic induction and humidity respectively.

Key words titration hydrolyzation method; magnetoresistivity effect; nano-particles; humidity sensitive character