

文章编号: 1000-324X(2002)04-0782-05

XPS 研究  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子表面包覆无机膜王其祥<sup>1</sup>, 潘海斌<sup>2</sup>, 宋宝珍<sup>1</sup>, 李洪钟<sup>1</sup>

(1. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100080; 2. 中国科技大学国家同步辐射实验室, 合肥 230026)

**摘 要:** 针形铁黄纳米粒子表面包覆无机物如 Si、Co 等氧化物形成复合纳米粒子, 是改善金属磁性记录粉性能的重要方式. 采用 ICP, TEM, XPS 方法研究复合纳米粒子的表面性质, 结果表明包硅复合粒子的表面形成均匀、致密的  $\text{SiO}_2$  薄膜, 表面层与基体表面间的界面结构类似异质结, 导致粒子的 XPS 谱图中 Fe 2p 谱峰发生 2.7eV 的化学位移; 而包钴复合粒子由于钴在铁黄表面的吸附发生在部分晶面上而无法形成均匀、致密的薄膜, XPS 谱图主要发生因表面荷电而导致的物理位移.

**关 键 词:** 复合纳米粒子; XPS; 异质结

**中图分类号:** O657 **文献标识码:** A

## 1 引言

纳米过程工程是综合化学工程、表面科学和材料科学的基础理论, 探索研究纳米粒子系统的过程工程和结构物理性质<sup>[1,2]</sup>. 物体之间总是通过其表面与环境之间的相互作用发挥其具体功能特性的<sup>[3]</sup>. 随着纳米粒子尺寸的减小, 其性能主要受表面性质控制<sup>[4]</sup>. 为了有效发挥和改善纳米粒子的使用性能, 应该根据需要对纳米粒子表面进行精密设计<sup>[5,6]</sup>, 即采用物理、化学方法改变纳米粒子的表面结构和状态, 实现人们对纳米粒子表面的控制. 这不但可以深入认识纳米粒子的基本物理效应, 而且扩展了纳米粒子的应用范围. 目前, 对于纳米粒子的研究已经逐渐从胶体化学制备方法向纳米粒子的表面性质研究方向发展<sup>[7]</sup>. 纳米粒子表面活性不仅引起表面原子输运和构型的变化, 同时也引起表面电子自旋构像和电子能谱的变化<sup>[8]</sup>.

针形铁黄纳米粒子表面包覆无机物如 Si、Co 等氧化物, 是制备高性能超细金属磁性记录粉体的重要环节<sup>[6,9,10]</sup>. 为了防止粒子在高温脱水和加氢还原过程的烧结, 一般在铁黄纳米粒子表面包覆硅、铝、磷、钇等氧化物陶瓷薄膜, 可以有效地改善粒子的耐烧结性<sup>[6]</sup>; 另一方面, 超细金属磁粉表面存在一层氧化物保护膜, 其厚度约为 4~5nm, 氧化物的体积占粒子总体积的 20%~40%, 大大降低了金属磁粉的比饱和和磁化强度等磁性能, 在纳米粒子表面包覆钴可以有效地改善金属磁粉的耐蚀性<sup>[11~13]</sup>. 但是, 表面改性机理方面的研究很少见报道. 本研究通过 XPS 等表面分析方法, 探讨研究  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子表面包覆硅、钴等无机

收稿日期: 2001-06-18, 收到修改稿日期: 2001-08-02

基金项目: 国家自然科学基金 (50071057); 国家同步辐射实验室基金

作者简介: 王其祥 (1972-), 男, 博士研究生.

物对其表面性质的影响, 并进一步探讨表面无机膜对改善最终金属磁记录粉粒子磁性能的机理.

## 2 实验

### 2.1 实验材料

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (分析纯),  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (分析纯),  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (分析纯),  $\text{NaOH}$  (分析纯),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (分析纯), 去离子水, 氮气 (99.5%), 空气.

采用碱法制备铁黄粒子: 2M 的  $\text{NaOH}$  溶液中通入氮气 30min, 滴加 1M 的  $\text{FeSO}_4$  溶液形成晶核, 搅拌、控温  $30^\circ\text{C}$ 、反应 30min 后切换通入空气, 反应至结束, 升温静置老化, 水洗至中性.

调节铁黄悬浮体系的  $\text{pH}_{\text{init}}=3$ , 通入氮气 30min, 加入  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  溶液, 搅拌、控温, 反应形成表面沉积层. 升温静置老化, 水洗至中性, 过滤、干燥. 脱水煅烧, 得到样品  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

调节铁黄悬浮体系的  $\text{pH}_{\text{init}}=5$ , 加入  $\text{CoSO}_4$  溶液, 搅拌、控温, 滴加  $\text{NaOH}$  溶液, 反应形成表面沉积层. 升温静置老化, 水洗至中性, 过滤、干燥. 脱水煅烧, 得到样品  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}_x$ .

### 2.2 测试方法

透射电子显微镜 (TEM) H-800 测试粒子形貌、平均粒径.

电感耦合等离子体发射光谱 (ICP) 采用化工冶金研究所自组装的扫描式 ICP-AES 系统, 定量分析粉末样品的各种组分.

X 射线光电子能谱 (XPS) 分析粒子表面成份. XPS 是在国家同步辐射实验室光电子能谱站进行的. XPS 的能量分析器采用 VSW 公司的 HAC5000 半球分析器, 其能量分辨率  $>0.8\text{eV}$ . 使用  $\text{Al K}\alpha$  X 光枪的能量为  $1486.6\text{eV}$ . 测量时系统的真空度好于  $2.66 \times 10^{-8}\text{Pa}$ .

## 3 结果和讨论

### 3.1 纳米粒子形貌和化学成分

如图 1 所示为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子的 TEM 形貌照片. 针形纳米粒子的长轴为  $250\sim 350\text{nm}$ , 轴比为  $7\sim 10$ .

通过 ICP-AES 测试表面包覆无机膜的含量,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  复合粒子中硅含量为  $2.4\text{wt}\%$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}_x$  复合粒子中钴含量为  $3\text{wt}\%$ .

### 3.2 表面包覆无机膜的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子 XPS 谱峰的位移

在同一实验条件下测得的电子结合能, 有时偏离标准数据, 在谱图上发生谱线左、右移动的现象. 谱峰的位移是由于样品的某些化学和物理因素造成的.

#### 3.2.1 复合纳米粒子中 XPS 谱峰的物理位移

原子所处化学环境没有改变, 而因为种种物理因素引起电子结合能的改变使谱峰发生位移, 例如常见的荷电效应, 样品被 X 射线激发后, 大量光电子离开样品表面, 样品便带正电而影响电子结合能.

一般以  $\text{C}1\text{s}$  谱峰为基准峰,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}_x$  纳米粒子  $\text{C}1\text{s}$  的谱图中, 前面二者  $\text{C}1\text{s}$  谱峰的位置均在  $287.2\text{eV}$ , 而后二者复合纳米粒子  $\text{C}1\text{s}$  谱峰的位置发生明显的位移,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  在  $289.8\text{eV}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}_x$  在  $291.6\text{eV}$ , 如图 2 所示, 由于荷电

导致的物理位移量分别为 2.6eV 和 4.4eV.

### 3.2.2 复合纳米粒子中 XPS 谱峰的化学位移

XPS 谱图中 Fe 2p, O 1s, C 1s 和 Si 2s 等谱峰表明  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}_x$  纳米粒子的表面结构. 一般表面包覆相与纳米粒子的结合类型有: 共价键结合, 离子键结合、金属键结合等化学键结合方式, 并且结合的物质结构不同, 表面性质变化

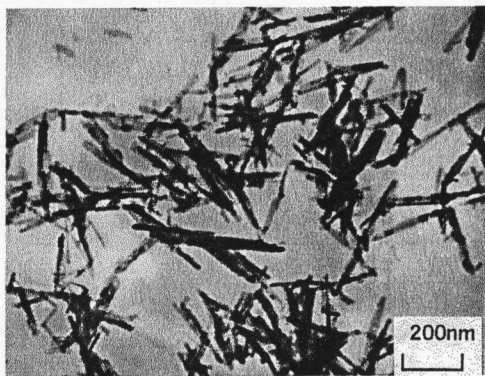


图 1  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子形态

Fig. 1 TEM morphology of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles

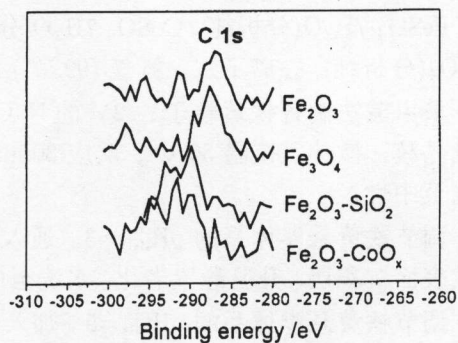


图 2 纳米粒子表面 XPS 的物理位移

Fig. 2 Physical shift of XPS spectra of coated nanoparticles

不同<sup>[5]</sup>. 当原子的化学环境发生改变时(如原子价态变化或与电负性不同的原子相结合), 会引起原子的外层价电子密度发生变化, 内层电子受到原子核的强烈的库仑作用, 使电子的结合能发生变化. 这种由于化学因素引起的“能量位移”即为化学位移. 化学位移在 XPS 谱中可以给出对结构十分有用的信息, 可以帮助推测原子可能处于的化学环境和分子结构.

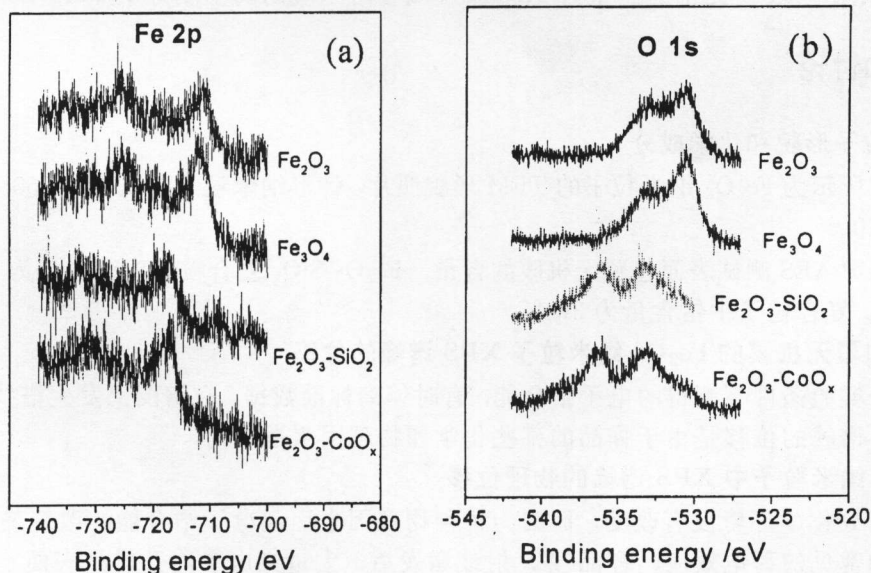


图 3 复合纳米粒子表面 Fe 2p 和 O 1s 的化学位移

Fig. 3 XPS chemical shift corresponding to the signal for Fe 2p and O 1s of coated nanoparticles

图 3(a) 中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子中 Fe 2p 谱峰的微弱差异来源于二者晶体结构的差异.  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  复合纳米粒子由于表面包覆使得 Fe 2p 谱峰强度减弱, 并且发生了明显的化学位移

移, 其电子结合能的总体位移量为  $5.3\text{eV}$  ( $717.2-711.9=5.3\text{eV}$ ), 除去  $2.6\text{eV}$  的物理位移量, 其化学位移量为  $2.7\text{eV}$ . 这主要是由于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子和表面  $\text{SiO}_2$  薄膜形成类似三明治结构的异质结. 类似的化学位移效应在  $\text{TiO}_2\text{-CdS}$ ,  $\text{Cd}_3\text{P}_2\text{-ZnO}$  等三明治结构中也曾发现<sup>[13]</sup>.

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}_x$  复合粒子的化学位移为  $0.9\text{eV}$ , 主要是由于钴在铁黄表面的吸附主要发生在铁黄的侧面 (100) 和端面 (021), 而不是在其主要晶面 (110), 钴在粒子表面并未形成致密的薄膜<sup>[14,15]</sup>.

复合纳米粒子表面氧的状态是影响粒子表面吸附、反应等性质的重要因素. 如图 3(b) 所示,  $\text{O}1s$  存在  $533\text{eV}$  和  $536\text{eV}$  两个谱峰, 分别为吸附氧和晶格氧的谱峰. 表面无机物包覆不仅影响谱峰的位置, 而且谱峰的强度也发生了明显的变化.

### 3.3 复合纳米粒子改善磁性能的机理分析

复合纳米粒子表面形成一层致密、均匀的  $\text{SiO}_2$  薄膜, 可以防止纳米粒子在高温煅烧过程和加氢还原过程中的烧结. 表面包覆硅的铁黄粒子经煅烧、加氢还原制得的金属磁记录粉的矫顽力为  $1.2\times 10^5\text{A/m}$ , 比未包硅的  $6.3\times 10^4\text{A/m}$  提高近一倍, 目前尚没有严格的理论解释其防烧结机理. 由于纳米粒子烧结过程中粒子的表面原子输运和构型的变化主要是受到热激励和化学激励的影响, 其基本原理与高能粒子如 X 射线等的电子激励相同<sup>[16]</sup>. 因此, 通过研究引起表面电子能谱变化的因素, 可以从一个方面研究表面包硅防烧结的机理. 我们认为: 一方面由于表面  $\text{SiO}_2$  薄膜本身表面能受温度或化学环境的影响较小, 不容易变形, 从而限制  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子表面原子的迁移; 另一方面, 由于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子和表面  $\text{SiO}_2$  薄膜间的三明治结构对其表面原子构型和电子能谱的影响, 同样促使  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子在高温煅烧过程中避免烧结, 从而保持良好的针形性, 有助于改善金属磁记录粉的矫顽力.

Co 在铁黄表面的溶解吸附过程是沿铁黄的部分晶面, 而不是铁黄表面的所有晶面<sup>[14,15]</sup>. XPS 研究表明  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}_x$  体系主要发生由于荷电导致的物理位移,  $\text{CoO}_x$  并没有在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面形成均匀致密的薄膜. 表面包钴的铁黄粒子经煅烧、加氢还原制得的金属磁记录粉的比饱和磁化强度为  $165.1\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ , 比未包钴的  $150.8\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$  提高约 10%. 因此, 表面包钴改善金属磁记录粉的比饱和磁化强度的机理主要是: 通过还原反应制得的金属磁粉的表面形成局部铁钴合金体系, 有利于防止粒子核相铁原子的过度氧化, 从而保障金属磁粉具有较高的比饱和磁化强度.

## 4 结论

针形铁黄纳米粒子表面包覆无机物如 Si、Co 等氧化物形成复合纳米粒子. 包硅复合粒子的表面形成均匀、致密的  $\text{SiO}_2$  薄膜, 表面层与基体表面间的界面结构类似异质结, 导致粒子的 XPS 谱图中 Fe 2p 谱峰发生  $2.7\text{eV}$  的化学位移; 一方面由于表面  $\text{SiO}_2$  薄膜的稳定性好, 不容易变形, 限制  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子表面原子的迁移; 另一方面, 由于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子表面和  $\text{SiO}_2$  薄膜间的三明治结构对其表面原子构型和电子能谱的影响, 同样使得  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子在高温煅烧过程中避免烧结, 从而保持良好的针形性, 有助于改善金属磁记录粉的矫顽力. 而包钴复合粒子由于钴在铁黄表面的吸附发生在部分晶面, 并未形成均匀、致密的薄膜, XPS 谱图主要因表面荷电而发生物理位移. 钴在金属磁粉的表面形成局部铁钴合金体系, 有利于防止铁原子的氧化, 从而改善金属磁粉的比饱和磁化强度等磁性能.

## 参考文献

- [1] Roco M C. Perspective on Nanoparticle Manufacturing Research. In: Chow G M., Noskova N I. eds., Nanostructured materials, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1998. 71-92.
- [2] Roco M C. *J. Nanoparticle Res.*, 1999, **1** (1): 1-6.
- [3] Tien T T. *Materials Science and Engineering A*, 2000, **286**: 87-90.
- [4] Whitehouse D J. *Nanotechnology*, 1998, **9**: 113-117.
- [5] Chikazawa M, Takei T. *J. Soc. Powder Technol. Japan*, 1999, **36**: 205-212.
- [6] Vallath D, Szabo D V. *J. Nanoparticle Res.*, 1999, **1** (1): 235-242.
- [7] Mulvaney P, Liz-Marzan L M, Giersig M, et al. *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**: 1259-1270.
- [8] 格莱特 H. 纳米材料, 崔平, 方水, 葛庭燧译. 北京: 原子能出版社, 1994. 45-53.
- [9] Hisano S, Saito K. *J. Magn. Magn. Mat.*, 1998, **190**: 371-381.
- [10] Okamoto K, Okazaki Y, Nagai N, et al. *J. Magn. Magn. Mat.*, 1996, **155**: 60-66.
- [11] Ishikawa T, Matjevic E. *Langmuir*, 1988, **4** (1): 26-31.
- [12] Kishimoto M, Nakazumi T, Otani N, et al. *IEEE Trans. Magn.*, 1991, **27** (6): 4645-4647.
- [13] Hsu J H, Kuo P C, Lin M Y. *J. Appl. Phys.*, 1991, **69** (8): 4484-4486.
- [14] Esmadi F, Simm J. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995, **104**: 265-270.
- [15] Li L, Stanforth R. *J. Colloid and Interface Sci.*, 2000, **230**: 12-21.
- [16] Itoh N, Stoneham A M. Materials modification by electronic excitation. Cambridge: Cambridge University Press, 2001. 10-15.

### Surface Properties of Inorganic Coated $\text{Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles Characterized by XPS

WANG Qi-Xiang<sup>1</sup>, PAN Hai-Bin<sup>2</sup>, SONG Bao-Zhen<sup>1</sup>, LI Hong-Zhong<sup>1</sup>

(1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China; 2. National Synchrotron Radiation Laboratory and Center for Fundamental Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China)

**Abstract:** Coating the surface of goethite nanoparticles by Si, Co oxides layer is one of the most important methods to improve the magnetic properties of metal magnetic recording particles. The surface electronic properties of the coated nanoparticles were studied by using XPS. Results show that there is a close, uniform, firm and ultra thin  $\text{SiO}_2$  layer formed on the surface of hematite nanoparticles. Silica coating treatment changes the properties of the hematite cores significantly since the binding energy of Fe 2p electrons shows significant shift related to the spectrum of the untreated hematite particles. The chemical shift of the binding energy is more than 2.7eV. A possible interpretation for the shift of such spectral features is that the contact interface surface of silica layer and the hematite particle surface is similar to P-N heterojunction. The cobalt oxides are adsorbed on part of the crystal face of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particles, and the binding energy of whole XPS spectrum mainly shows physical shift about 4.4eV due to the surface charge.

**Key words** coated nanoparticles; XPS; heterojunction