

## 摘 要

磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳/微米颗粒由于其特殊的磁学和电学性质,使得它在磁记录、磁流体、传感器、催化剂尤其是生物医药领域有着广泛的应用。

本文采用水热合成法,低温下( $90\text{ }^\circ\text{C}$ )制备了具有八面体形貌、高磁性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  亚微米晶体。对典型八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品进行了 XRD, SEM, TEM, XPS, FTIR 和 VSM 表征。XRD 和 XPS 分析表明,制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  亚微米晶物相纯净、结晶性良好。SEM 和 TEM 分析表明,颗粒尺寸在  $200\sim 300\text{ nm}$ ,八面体晶粒形貌规整。XPS 和 FTIR 分析表明,颗粒表面担载具有生物相容性的 PEG-6000。VSM 分析表明,样品饱和磁化强度为  $85.5\text{ emu/g}$ ,矫顽力为  $118\text{ Oe}$ 。对八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的形成机理以及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒链状生长的机理进行了探讨。

考察了体系的 pH 值、反应温度、反应时间、NaOH 以及  $\text{KNO}_3$  滴加速率、初始 NaOH 溶液的浓度、阴阳离子对八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的纯度、尺寸以及形貌的影响,通过 XRD 以及 SEM 对产物进行了分析。

采用高温高压水热法制备了颗粒尺寸在的球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒,对典型球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品进行了 XRD, TEM, VSM 表征。结果表明:制备的球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒物相纯净,颗粒尺寸为  $250\sim 330\text{ nm}$ ,相对于八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体,晶体结晶性差。样品饱和磁化强度为  $90.3\text{ emu/g}$ ,矫顽力为  $60\text{ Oe}$ ,相对于八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒有着较高的饱和磁化强度和较低的矫顽力。

关键词:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 水热法; 八面体形貌; 晶体

## ABSTRACT

Magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nano- and/or microparticles have been extensively applied in information storage, ferrofluids, sensors, catalysts, and especially biomedical fields due to their special magnetic and electrical properties.

In this thesis, Octahedral  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  microcrystals with a relatively high magnetic saturation value have been prepared at a low temperature of 90 °C via a hydrothermal approach. Typical octahedral  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  samples were characterized by means of XRD, SEM, TEM, XPS, FTIR, and VSM. The XRD and XPS analyses indicate a cubic phase of the as-prepared  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  submicrocrystals with high crystalline perfection. The SEM and TEM analyses show that the particle size distribution is in the range of 200~300 nm with regularly octahedral morphology. The XPS and FTIR analyses reveal that biocompatible PEG-6000 molecules cover the surface of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  crystals. The VSM measurements show that the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  octahedrons have a relatively high magnetic saturation value of 85.5 emu/g and a coercive field of 118 Oe. The formation mechanisms related to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  octahedral crystals and their linear self-assembly structures are discussed.

The effects of reaction parameters on the resulting product were investigated, including the starting materials, oxidizing agent, pH value, reaction temperature, reaction time, and dropping rate of NaOH and  $\text{KNO}_3$  aqueous solution.

Spherical  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles with size range of 250~330nm were prepared by a solvothermal method in a Teflon-lined static autoclave. Typical spherical  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  samples were characterized with XRD, TEM and VSM. It is found that the crystallinity of spherical particles is lower in intensity than that of octahedrons. Although a higher magnetic saturation value of 90.3 emu/g possessed by the sphericals, a lower coercive field of 60 Oe occurs in comparison with those of octahedrons (85.5 emu/g and 118 Oe).

**Key Words:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; hydrothermal approach; octahedral morphology; crystal

## 学位论文独创性声明

本人声明，所呈交的学位论文系在导师指导下本人独立完成的研究成果。文中引用他人的成果，均已做出明确标注或得到许可。论文内容未包含法律意义上已属于他人的任何形式的研究成果，也不包含本人已用于其他学位申请的论文或成果，与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

论文作者签名： 张伟

日期： 2009 年 6 月 18 日

## 学位论文知识产权权属声明

本人在导师指导下所完成的论文及相关的职务作品，知识产权归属山东轻工业学院。山东轻工业学院享有以任何方式发表、复制、公开阅览、借阅以及申请专利等权利，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，本人离校后发表或使用学位论文或与该论文直接相关的学术论文或成果时，署名单位仍然为山东轻工业学院。

论文作者签名： 张伟

日期： 2009 年 6 月 18 日

导师签名： 郭勇

日期： 2009 年 6 月 18 日

## 第 1 章 前言

### 1.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性材料与纳米科学技术

磁铁矿  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为立方反尖晶石结构, O 离子形成一个密堆积面心立方晶格, Fe 离子占据由  $\text{O}^{2-}$  所形成的四面体和八面体的空隙位置<sup>[1]</sup>。室温下  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  内部电子能够在  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  之间跃迁, 使其具有良好的室温导电性<sup>[2]</sup>。由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  特殊的磁学和电学特性, 使得它在磁记录材料、磁流体、传感器、催化剂, 尤其是生物医药领域有着广阔的应用前景<sup>[3-12]</sup>。

纳米科学技术(nano scale science and technology)是 20 世纪 80 年代末刚刚诞生并正在崛起的新技术, 它的基本含义是在 0.1~100 nm 尺度空间内, 研究原子和分子运动规律与特性的高技术学科<sup>[13]</sup>。

纳米材料是纳米微粒聚集而成的, 其基本构成是纳米微粒及它们之间的晶界。因此, 纳米材料的结构是由纳米晶粒的内部结构和纳米晶界的微观结构共同组成的。具体表现为: 纳米粒子的界面原子所占的比例很大, 界面部分的微结构与长程有序和短程有序的晶态不同; 纳米微粒内部的原子排列比较整齐, 但其表面具有原子台阶、表面层缺陷等细微结构。其中, 粒子的界面微结构是影响纳米材料性质最重要的因素<sup>[13]</sup>。

纳米材料由于其不同于大块材料的特殊结构, 在材料的性能上呈现出许多奇异的特性, 主要包括: 表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等。

表面效应<sup>[14-16]</sup>: 指纳米晶粒表面原子数与总原子数之比随粒径变小而急剧增大后所引起的性质上的变化。纳米晶粒越小, 其表面原子数占主体原子数的比例越大, 因此纳米微粒表面具有较高的表面能和表面结合能。利用这一性质, 人们可以在许多方面使用纳米材料来提高材料的利用率和开发纳米材料的新用途, 例如, 提高催化效率、吸波材料的吸波率、涂料的遮盖率、杀菌剂的效率等。

Kubo 效应<sup>[17-19]</sup>: Kubo 在 1962 年提出的超微粒子的量子限域理论。当颗粒尺寸达到与光波波长或其它相干波长等物理特征尺寸相当或更小时, 金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级并使能隙变宽。这一现象的出现带来了纳米材料的一些特殊的性质, 如高度光学非线性、特异性催化和光催化性质、强氧化性和还原性。

宏观量子隧道效应<sup>[20,21]</sup>: 指微观粒子的一些宏观量如磁化强度等具有穿过势垒的能力。例如: 具有铁磁性的磁铁, 其粒子尺寸达到纳米级时, 即由铁磁性变

为顺磁性或软磁性。

小尺寸效应<sup>[22,23]</sup>：当微粒的尺寸小到与光波波长或德布罗意波波长、超导态的相干长度等物理特征相当或更小时，晶体的周期性条件被破坏，非晶体纳米微粒的颗粒表面层附近原子密度减小，从而导致材料的声、光、电磁、热、力学等特性改变而导致新的特征出现。例如：纳米材料的光吸收明显增大，并产生吸收峰的等离子共振频移；非导电材料的导电性出现；磁有序态向磁无序态转化；超导相向正常相转变；金属熔点明显降低等。

在磁性材料中，与其磁性相关联的特征物理长度恰好处于纳米量级，如磁单畴尺寸，超顺磁性临界尺寸，电子平均自由程等大致处于 1~100 nm 量级，故当磁性体的尺寸与这些特征物理长度相当时，材料就会呈现出与常规磁性材料不同的特性，如出现反常的磁学与电学性质等。目前，纳米磁性材料在巨磁阻、磁性液体和磁记录、软磁、永磁、磁制冷、巨磁阻抗材料以及磁探测器等方面已日益显示出其重要性，有着广阔的应用前景<sup>[24]</sup>。

磁铁矿  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  作为一种古老、传统的磁性材料，在国民经济建设中占据着及其重要的作用，伴随着 20 世纪 80 年代末迅速崛起的纳米科技的发展，如何制备出特殊形貌以及特殊性能  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米/微米颗粒已经引起了科研人员的极大兴趣，而特殊形貌以及特殊性能  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米/微米颗粒必将在未来生产实践中发挥更大的作用。

## 1.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的结构与性质

### 1.2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的结构

#### 1 立方晶系结构

大量的研究资料表明，常温及高温下， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有立方反尖晶石结构的晶体对称性<sup>[1,25-29]</sup>，对应空间群为  $Fd3m (O_h^7)$ ，晶格常数  $a$  从 0.8377 到 0.8419 nm 不等<sup>[26,27,31-33]</sup>，其晶格结构如图 1.1 所示。在这个晶体学原胞中， $\text{O}^{2-}$  形成了一个密堆积的面心立方晶格，Fe 离子占据由  $\text{O}^{2-}$  所形成的四面体和八面体空隙位置。原胞含有 8 个 A 位(四面体空隙位置) Fe 原子、16 个 B 位(八面体间隙位置) Fe 原子和 32 个氧原子。在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中，8 个 A 位全由  $\text{Fe}^{3+}$  占据，16 个 B 位由  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  平均占有，且这两种离子的排序是杂乱无章的，电子可以在两种离子之间来回跳动。图 1.2 只给出了原胞的 1/4 结构，由此可以清楚地看到 Fe 离子占据四面体和八面体空隙位置的情况。

#### 2 单斜晶系结构

低温下， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体的晶胞结构如图 1.3 所示。在低温下，当温度降低到 -153 °C (即 120 K) 以下时， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体的晶格对称性就由立方晶系转变成了单斜晶系(空间

群  $C_c$ )<sup>[26,31]</sup>。根据 Verwey 的观点, 当温度高于 120 K 时, 位于 B 位的  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  的排列是无序的, 其上的电子可以在邻近的两种离子之间来回跳动; 当温度降低时,  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  之间的电子跃迁被冻结, 同时发生 Fe 离子占位从无序到有序的转变, 晶格结构也因此从立方晶系转变成了单斜晶系<sup>[27,31,32]</sup>。

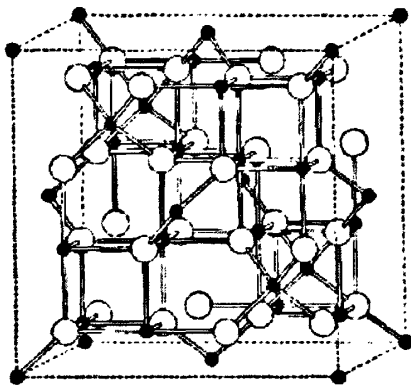


图 1.1  $Fe_3O_4$  晶体结构的典型单元。白圈代表  $O^{2-}$ , 黑点代表四面体和八面体间隙上的  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$ 。

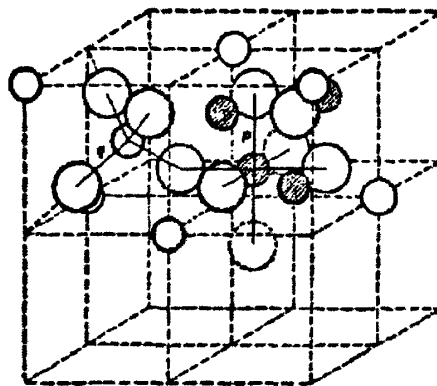


图 1.2  $Fe_3O_4$  的结构。大白圈代表  $O^{2-}$ , 小白圈代表四面体间隙的 Fe 离子, 小黑圈代表八面体间隙的 Fe 离子。

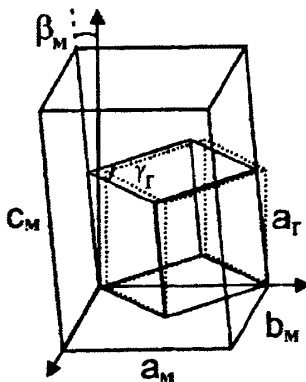


图 1.3 低温  $Fe_3O_4$  晶体的晶胞结构, 虚线代表原立方晶胞

## 1.2.2 $Fe_3O_4$ 的电学以及磁学性质

### 1. 电学性质

常温下,  $Fe_3O_4$  具有立方反尖晶石的结构,  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  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快速的跳跃, 导致  $Fe_3O_4$  在室温下即呈现良好的导电性, 成为电的良导体<sup>[2,26,30]</sup>。但是, 当温度降低到~120 K 时, 大量的研究表明,  $Fe_3O_4$  要经历一个相的转变, 同时发生金属到绝缘体的转变, 伴随这个转变的最明显的特征就是电阻率急剧增加了约两个数量级<sup>[25,26,29,30,34]</sup>。这个现象是由 Verwey 在 1939 年首次发现的, 因此被称为 Verwey 转变, 对应的转

变温度被称为 Verwey 温度，记为  $T_v$ 。关于 Verwey 转变，人们普遍认为，温度高于  $T_v$  时， $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  在八面体间隙位置的排列处于无序态，电子是在  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  之间来回跃迁的；低于  $T_v$  时，电子之间的跃迁被冻结，导致  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  在 B 位的排列被固定，形成 Fe 离子占位从无序到有序的转变，这种转变也就导致了 Verwey 转变的发生<sup>[25,26]</sup>。长期以来，尽管人们已对 Verwey 转变做了大量的研究，但有关转变的机理还有待于人们更进一步的研究。

## 2. 磁学性质

$Fe_3O_4$  的高温相是一种铁磁性材料。铁磁物质的一个最重要的特征就是磁滞现象，图 1.4 就是典型的磁滞回线。

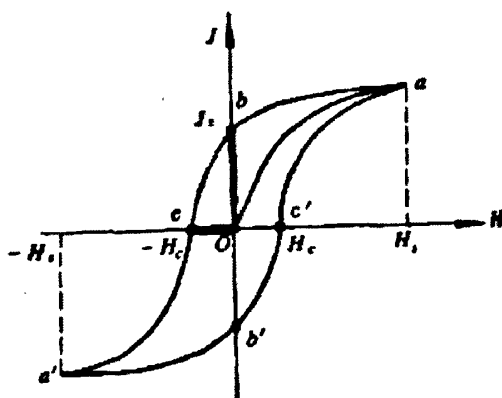


图 1.4 典型的磁滞回线

从图中可以看到， $oa$  段表示铁磁质从开始磁化到磁化达到饱和状态的过程。这时如果使磁场强度  $H$  减小，则  $J$  也要减小，但  $J$  并不沿着  $oa$  曲线下下降，而是沿着另一曲线  $ab$  下降，直到  $H=0$ ，磁化强度并不完全消失，磁介质中仍保留着剩余的磁化强度  $J_r (=ob)$ 。到了  $b$  点以后，继续改变磁场强度  $H$ ，磁化强度  $J$  的变化将形成图中的闭合曲线。可以看出，要使磁化强度减为零需要加上反向磁化场，其场强的量值  $H_c$  即为矫顽力。而对于磁化强度  $J$  总是落后于磁场强度  $H$  的现象，即为磁滞现象。室温下， $Fe_3O_4$  的易磁化方向是  $[111]$ <sup>[29,34]</sup>，其饱和磁化强度是  $92 \text{ emu/g}$ <sup>[35]</sup>；而当接近  $T_v$  时，由于相变的原因，其易磁化方向发生了变化，转到了  $[001]$ <sup>[34]</sup>。

铁磁物质的另一个重要特征是存在居里温度  $T_c$ 。对任何铁磁质来说，都有一特定的温度  $T_c$ ，当铁磁质的温度达到或高于这一温度时，其铁磁性就会完全消失而成为普通的顺磁质，这一温度就叫居里点。体材料  $Fe_3O_4$  有一高的居里温度  $T_c \approx 858 \text{ K}$ <sup>[25,26]</sup>。低于居里温度时，Fe 离子自旋是铁磁有序的，A 位自旋磁矩反平

行于 B 位自旋磁矩，导致了约  $4 \mu_B/\text{fu}$  的净磁矩<sup>[36]</sup>。

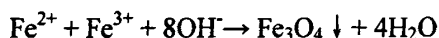
$\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒的尺寸达到纳米量级时，由于小尺寸效应、量子尺寸效应、表面效应等会使它具有常规块材所不具备的特性。比如，当  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的粒子尺寸为 16 nm 时，由于热运动能的作用，其磁化方向就不再固定在一个易磁化方向，而是作无规律的变化，导致其进入顺磁状态<sup>[13,37]</sup>。继续减小  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的尺寸，其矫顽力将急剧减小，呈现明显的超顺磁性<sup>[35]</sup>。而在这个临界尺寸以上，由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  单磁畴的临界尺寸是 40 nm，这样每一个粒子都是一个单磁畴，从而具有非常高的矫顽力<sup>[13]</sup>。

### 1.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性颗粒的制备方法

19 世纪 80 年代 sugimoto 和 Matijevic 报道了单分散磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒制备<sup>[38]</sup>。此后，关于制备颗粒尺寸分布窄的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒引起了科学家的研究兴趣。到目前为止，文献报道的关于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的制备方法有很多，主要有以下几种：

#### 1. 共沉淀法<sup>[39,40]</sup>

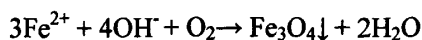
共沉淀法是指含多种阳离子的溶液中加入沉淀剂后，所有离子完全沉淀的方法。对于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，从其组成来看，可以认为是由摩尔比为 1:1 的  $\text{FeO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  组成的混合氧化物，因此，利用共沉淀制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的过程就是将  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ （摩尔比为 1:2）的铁盐混合液加入到碱液中，很快地反应沉淀生成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的过程。其反应式为：



通常是把  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的硫酸盐或氯化物溶液以 1:2，更多是 2:3 的比例混合后，用过量的  $\text{NH}_4\text{OH}$  或  $\text{NaOH}$  在一定温度和 pH 值下，高速搅拌进行沉淀反应，然后将沉淀过滤、洗涤、烘干，制得大小尺寸为 8~10 nm 的纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒。采用该方法制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微粒时，沉淀在洗涤、过滤、干燥时易产生团聚现象。

#### 2. 沉淀氧化法<sup>[41]</sup>

氧化法即是在碱性条件下向起始悬浮液  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  中通入空气，将  $\text{Fe}^{2+}$  部分氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ，其反应式如下：



将一定浓度的铁盐及碱液，经混合沉淀生成  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ，在恒温搅拌下，通入一定量的空气，将  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  直接氧化成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粉。北京理工大学采用优化工艺合成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的性能已超现有国产粉的水平，与日本的粉的性能不相上下，完全能够满足复印机显影剂的实际需要。采用沉淀氧化法，合成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性超细粉，存在着粒度不均匀的问题，还有待于进一步研究解决。



### 3. 络合物分解法<sup>[42-47]</sup>

其原理是金属离子以适当的配体形成常温稳定的络合物。在适宜的温度和 pH 值时,络合物被破坏,金属离子重新释放出来,与溶液中的 OH<sup>-</sup>离子及外加沉淀剂、氧化剂作用生成不同价态不溶性的金属氧化物、氢氧化物、盐等沉淀物,进一步处理可得一定粒径,甚至一定形态的纳米离子。例如,把柠檬酸作为配合物和亚铁盐、铁盐溶液按一定摩尔比混合均匀、在 65 °C 下滴加一定浓度的氢氧化钠,然后经洗涤、干燥、制得纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。用柠檬酸作为配合物不仅能和中心离子形成络合物制得 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒比较均匀,而且它可以降低水的表面张力,随着溶液温度升高,介电常数明显下降,促使沉淀快速产生,有利 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒的生成。

### 4. 微乳化法<sup>[48-50]</sup>

微乳液是由油、水、表面活性剂(有时存在助表面活性剂)组成的透明、各向同性、低粘度的热力学稳定体系,其中不溶于水的非极性物质作为分散介质,反应物水溶液为分散相,表面活性剂为乳化剂,形成油包水型(W/O)或水包油(O/W)微乳液。这样反应空间仅限于微乳液滴这一微型反应器的内部,可有效避免颗粒之间的进一步团聚。因而得到的纳米粉体粒径分布窄、形态规则、分散性能好且大多为球形。可通过控制微乳化的液体中水的体积及各种反应物的浓度来控制成核、生长,以获得各种粒径的单分散纳米离子。

适于制备的纳米离子微粒的微乳化液应符合下列条件:(a)结构参数(颗粒大小,表面活性剂平均聚集数)和相行为应有较多的研究;(b)在一定组成范围内,结构比较稳定;(c)界面的强度应较大。

Arturo M<sup>[51]</sup>等在 AOT-H<sub>2</sub>O-n-Heptance 体系中,一种乳液中含有 0.15 mol/L FeCl<sub>3</sub> 和 0.3 mol/L FeCl<sub>3</sub>,另一体系中含有 NH<sub>4</sub>OH,混合两种微乳液,充分反应,产物经分离,用庚烷、丙酮洗涤并干燥得到 4 nm 的纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒, Lee K M<sup>[52]</sup>也用此法合成了纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒。Zhou<sup>[53]</sup>等人使用环己烷作油相, NP-5 和 NP-9 作为表面活性剂相, FeSO<sub>4</sub> 和 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 为水溶液组成的 O/W 微乳体系合成了粒径小于 10 nm 的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子,检测表明他们均具有很高的矫顽力。

### 5. 高温分解法<sup>[54]</sup>

高温分解铁有机物法是将铁的前驱体(如 Fe(CO)<sub>5</sub>, Fe(CuP)<sub>3</sub> 等)高温分解产生铁原子生成铁纳米颗粒,将铁纳米颗粒控制氧化得到氧化铁。这种方法制得的纳米颗粒结晶度高、粒径可控且分布很窄。陈辉<sup>[54]</sup>用高温分解铁前驱体的方法制备出了粒径为 14 nm 左右的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米微粒。

### 6. 溶胶-凝胶法<sup>[55,56]</sup>

此法是最近十几年迅速发展起来的一项新技术。它利用金属醇盐的水解和聚

合反应制备金属氧化物或金属氢氧化物的均匀溶胶，再浓缩成透明凝胶，凝胶经干燥，热处理可得到氧化物超微粉。其中，控制溶胶凝胶化的主要参数有溶液的 pH 值、溶液浓度、反应温度和时间等。通过调节工艺条件，可以制备出粒径小、粒径分布窄的超微粉。由于溶胶-凝胶法较其它方法具有可在低温下制备纯度高、粒径分布均匀、化学活性大的单组分或多组分分子级混合物，以及可制备传统方法不能或难以制得的产物等优点，而使其得到了广泛的应用。王群<sup>[56]</sup>首次报道采用  $\text{Fe}^{3+}$ 、乙二醇和乙醇配制得到溶胶、利用体系的自还原能力在 300-500 °C 进行热处理制备出  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜。产物薄膜上颗粒呈现球形，含有大量缺陷，颗粒尺寸随热处理条件不同而处于 14-188 nm 尺寸范围，具有很低的矫顽力。

#### 7. 高能球磨法<sup>[57]</sup>

高能球磨法是利用球磨机的转动或震动使硬球对原料进行强烈的撞击，研磨和搅拌，把原料合成纳米颗粒的方法。其优点是产量高、工艺简单，并能制备出用常规方法难以获得的高熔点的金属或合金纳米材料。其缺点是产物晶粒尺寸不均匀，易引入某些杂质。毛昌辉、杜军等人<sup>[57]</sup>使用高能球磨合成了具有尖晶石结构的铁氧体并对反应进程进行了研究。发现在球磨初始阶段(前 20 h)，反应进行十分缓慢，20 h 后反应才开始剧烈进行，并在短时间内合成产物。他们用 X 射线衍射和高分辨透射电子显微镜分析了不同研磨时间铁氧体形成的化学反应过程。

#### 8. 水热法(高温高压)<sup>[58,59]</sup>

水热反应是高温高压下于水溶液或水蒸汽等流体中进行有关化学反应的总称。它是一种很古老的技术，最初是用来研究地球上各种矿产资源的形成机理及转化历史的。从 20 世纪 80 年代，人们开始用这种技术来合成纳米级超微粉。利用这种方法合成纳米级氧化物的关键是，高温高压下氧化物所对应的氢氧化物在水中的溶解度必须大于氧化物本身在水中的溶解度，于是氢氧化物溶于水中同时析出氧化物。这样氧化物的形成只经历了一个溶解-结晶的过程，所制得的纳米晶发育较为完整，晶粒尺寸小，粒度分布窄，团聚程度低，且不需高温锻烧预处理，避免了晶粒长大、缺陷形成和杂质的引入。另外，由于系统本身所形成的均匀的高压环境，反应进行地很均匀<sup>[58,59]</sup>。

除此以外，还有其它的制备方法，如液相微波介电加热法<sup>[60]</sup>、气相沉积法<sup>[61]</sup>、声化学合成法<sup>[62]</sup>及其它<sup>[63,64]</sup>。

### 1.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 以及其纳/微米磁性材料的应用

由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  独特的磁学以及电学性质，使得它在众多领域有着广阔的应用前景。

## 1 磁性液体<sup>[3,4,65-67]</sup>

当今,在纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  材料的工业应用中,用途最广泛的就是磁流体,又叫磁性液体。关于磁性液体,最早可追溯到1963年,美国国家航空与航天局为了解决宇宙飞船和宇宙服可动部分的密封等问题,由 Papell 首先采用油酸为表面活性剂,把它包覆在超细的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微颗粒上(直径约为 10 nm),并高度弥散于煤油(基液)中,形成了一种稳定的胶体体系。在磁场作用下,磁性颗粒的运动带动整个液体一起运动,因此好像整个液体具有磁性,于是取名为磁性液体。利用磁性液体可被磁控的特性,人们最早是将它广泛应用在旋转轴的动态密封上,利用环状永磁体产生一环状的磁场,将磁性液体约束在磁场中形成“O”形环,既没有磨损,又可以做到长寿命的动态密封。由于磁性液体中的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒尺寸仅为 10 nm,因此用来作新型的润滑剂,不会损坏轴承,而基液亦可作润滑油,减少了损耗。此外,磁性液体还可用来增进扬声器功率、进行比重分离、无声快速的磁印刷、医疗中的造影剂等等,有着广泛的用途。

## 2 磁记录材料<sup>[3,4,68]</sup>

纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  材料的另一个重要用途是用来作磁记录材料。磁记录材料的研究现已有很大的进展。纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微粒由于尺寸小,其磁结构从多畴区变为了单畴区,具有非常高的矫顽力,用来作磁记录材料可以大大提高信噪比,改善图象质量,而且可以达到信息记录的高密度化。

## 3 催化剂<sup>[5,6,69]</sup>

在催化剂方面,纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  也有着潜在的应用前景。近年来,用  $\text{TiO}_2$  做光催化剂具有氧化活性高、稳定性好,且对人体无毒等的优点,用来处理工业废水中的有机与无机污染物是一种十分有效的方法。处理废水时,  $\text{TiO}_2$  以一种悬浮液的形式或被固定在有机玻璃等材料上来进行催化。固定式的光催化效率明显低于悬浮体系,尤其对于大规模的废水处理,悬浮体系显得更为有效。但是这种悬浮体系却给废水处理后的光催化剂的回收造成了困难。利用  $\text{TiO}_2$  包裹纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  所制备出来的磁性复合光催化剂,在废水处理时,靠磁场的作用,可使催化剂得到有效的回收,回收后的催化剂又可以被重新利用。此外,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  也是合成氨、分解无机氧化物  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的有效催化剂。

## 4 颜料<sup>[70-74]</sup>

氧化铁(包括铁红  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 铁黄  $\text{FeOOH}$ , 铁黑  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )是一种重要的无机颜料。从生产规模上来说,氧化铁颜料占据第二位,仅次于  $\text{TiO}_2$  颜料(钛白粉)。氧化铁颜料的优点有:遮盖力较好、耐光性和着色力较强、不溶于水,尤其是铁黑  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颜料,更是具有无水渗性和无油渗性。这些颜料在应用中既可起着填料的作用,

又可起到颜料染色的作用，取代价格高且污染严重的有机染料。

### 5 微波吸收材料<sup>[74,75]</sup>

研究表明， $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 具有较强的微波吸收性能，可以吸收一定频率的微波辐射，是优秀的微波吸收材料。目前，在军事领域，将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  用作飞机的隐身涂料已有广泛应用。在建筑中，利用这种性能，可以将其作用于 X 射线的吸收材料。

### 6 医学和生物上的应用<sup>[8-12,76,77]</sup>

随着医学技术的发展，人们对药物的需求越来越高，控制药物释放、减少副作用、提高药效、发展药物定向治疗已成为当今的研究热点。在这方面，纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  可能会扮演重要的角色。例如， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子作为增强显示剂、造影剂等的研究已在磁共振成像(MRI)领域进行；用  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  作吸附剂，采用磁分离技术，可以从菌细胞中分离染色体 DNA；在靶向药物方面，利用  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  等磁性粒子来制备生物高分子微球用于靶向药物等的研究已成为当前生物医学的热门课题。它以磁性微球为药物载体，在外磁场的作用下，通过动脉注入到肿瘤组织，把载体定向到肿瘤部位(靶位)，使所含药物得到定位释放，集中在病变部位发生作用，具有高效、速效、生物相容性等优点。目前，关于这方面的研究还处于初始阶段，但有着广阔的前景。

除以上应用外，在其它方面  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  也有着潜在的应用前景。如在精细化工方面，将纳米量级的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  作为填充材料加入塑料橡胶中，可以显著增加橡胶的导电性。在电化学超级电容器方面，利用纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  所展示的伪电容特性，可以用来替代一些贵重的金属和它们的氧化物，如 Pt,  $\text{InO}_2$  和  $\text{RuO}_2$  等。这些都显示了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的广阔应用前景<sup>[78,79]</sup>。

## 1.5 小结

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  富含于天然磁铁矿中，分布广泛。由于其丰富的资源，低廉的价格，且室温下磁性较好，在磁性材料、颜料、生物医药等领域有着广泛的用途，因此，人们对其进行了较多的研究。而从 20 世纪 60 年代中期，磁性液体的发明及其广泛的应用前景，更是引起了世界各国有关人士的重视与兴趣。而且  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  特殊的晶体结构及其独特的磁性与电学性质，也为它在科学研究中的地位及以后的工业应用中打下了良好的基础。目前，有关  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  及其纳米材料的结构、性质、应用及制备方法的研究已成为材料科学领域研究的热点之一。

综合上各种方法，各有利弊。高能球磨法虽然产品产量高、工艺简单，但产物粒度分布宽，易引入杂质，大规模生产能耗高，设备要求高，生产周期长，粒径细化难以达到纳米级要求。水热法利用液相相转化制备出了纳米级四氧化三铁，

反应温度相对较低,但需使用高压设备,尚未实现工业化规模生产,仍处于实验研究阶段。溶胶-凝胶法虽然均能制备出颗粒尺寸小、分散均匀、具有较高磁学性能的超微粒子,且易于实现高纯化;但工艺复杂,条件苛刻,且还需经过高温煅烧步骤,使其生产成本较高,从而限制了其在工业上的应用。乳化法制备纳米材料操作简单、颗粒小,但晶形多样。共沉淀法制备纳米材料操作简单成本低,简捷和优越,但该方法粒径分布范围宽,易团聚,重现性差。

要使  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在这些领域得到实际、广泛的应用,以及在实际应用中使其性能得到充分的发挥,必须首先解决其纯度和品粒尺寸可控的问题。首先,含有杂质,纯度不高,势必会影响  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的性能;其次,粒度分部不均,大小无法控制,将给实际应用带来很大的困难。对于目前人们经常使用的共沉淀法与氧化还原法来说,虽然过程简单,但产物纯度不高是其最大的缺点,而对于生成的粒子来说,大小不便于控制。

## 1.6 论文的选题与创新点

### 1.6.1 论文的选题

纳米材料的性能不仅取决于其化学成分,还与其离子的结构和形貌密切相关<sup>[80]</sup>,绝大多数纳米材料的结构和形貌直接决定其应用性能<sup>[81]</sup>,因此纳米材料的结构和形貌控制研究,成为当前材料研究的前沿和热点之一<sup>[80-84]</sup>。

在生命体应用方面,磁性亚微米晶由于其颗粒尺寸与细胞(尺寸 10~100  $\mu\text{m}$ )以及病毒(尺寸 20~450  $\text{nm}$ )相符合,使得磁性亚微米晶在生物医药领域有广阔的应用前景<sup>[85]</sup>。

本选题的目的就是研究和探讨纳/微米磁性材料的制备方法,吸取多种方法之长,试图通过一种工艺简单、反应时间短、反应条件温和、原料廉价易得、产品质量稳定的新方法—低温水热法制备表面具有生物相容性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  亚微米晶。

### 1.6.2 创新点及与国内外同类研究的比较

目前,国内外关于八面体形貌  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体的合成报道不多。之前, Liu X M 等人<sup>[86]</sup>(X. M. Liu, S. Y. Fu, H. M. Xiao, *Mater. Lett.* 60 (2006) 2979.)及 Geng B Y 等人<sup>[87]</sup>(B. Y. Geng, J. H. You, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 1443.)分别报道了八面体形貌  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微米和亚微米晶的合成研究。与文献相比较,我们的研究结果具有以下优点:

(1) 反应温度低,节省能源。文献<sup>[86]</sup>中的制备条件是 150  $^\circ\text{C}$  下保温 6 h,文献<sup>[87]</sup>中的制备条件是 150~200  $^\circ\text{C}$  范围内保温 24 h;而我们的实验条件是 90  $^\circ\text{C}$  下保温 12 h。

(2) 八面体晶粒粒度分布窄、形貌规整。上述文献中所报道的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体八面体形貌不规则，粒度分布宽（见图 1 和图 2）；而我们所制备的样品八面体形貌规整，粒度分布窄（见图 3）。

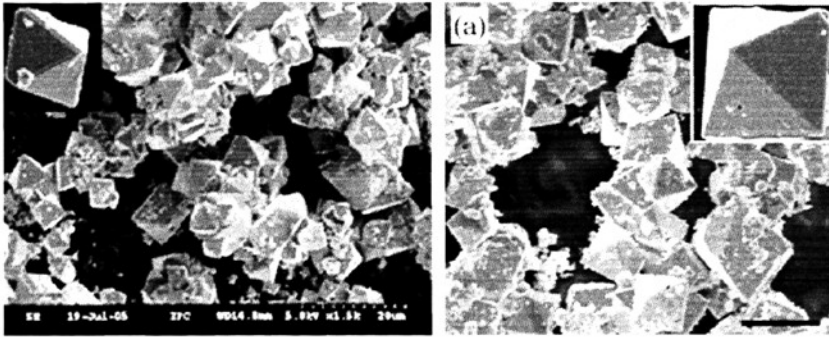


图 1 文献[86]中八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微米晶      图 2 文献[87]中八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  亚微米晶

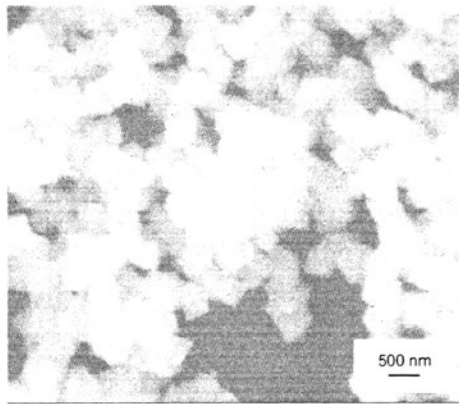


图 3 实验制备的八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  亚微米晶 SEM 图

(3) 颗粒尺寸在 200~300 nm，表面担载具有生物相容性的 PEG-6000，适合在靶向药物中的应用。文献<sup>[86,87]</sup>中分别采用 CTAB（十六烷基三甲基溴化铵）和 PVP（聚乙烯吡咯烷酮）作为表面修饰剂和结构导向剂，这两种表面活性剂和生命体不相容；而我们采用 PEG-6000（聚乙二醇-6000）作为表面修饰剂和结构导向剂，能够使目标产物具有生物相容性，其 200~300 nm 颗粒尺寸大小适合作为杀死病毒药物（20~450 nm）的载体。

(4) 磁响应高。我们所制备的亚微米级样品的饱和磁化强度为 85.5 emu/g，接近于文献[86]的微米级  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的饱和磁化强度（85.5 emu/g）。

## 1.7 论文的主要内容、存在的问题及改进措施

### 主要内容:

(1) 采用水热合成法, 低温下 (90 °C) 制备了具有八面体形貌、高磁性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  亚微米晶体。XRD, SEM, TEM, XPS, FTIR 和 VSM 表征表明: 制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  亚微米晶物相纯净、结晶性好, 颗粒尺寸在 200~300 nm, 八面体晶粒形貌规整, 颗粒表面担载具有生物相容性的 PEG-6000, 样品饱和磁化强度为 85.5 emu/g, 矫顽力为 118 Oe。参考文献对八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的形成机理以及链状生长的机理进行了探讨。

(2) 对八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的纯度及尺寸以及形貌的影响因素, 诸如: 反应体系的 pH 值、反应温度、反应时间、NaOH 以及  $\text{KNO}_3$  滴加速率、初始 NaOH 溶液的浓度通过 XRD 以及 SEM 表征进行了分析探讨。

(3) 采用水热法制备了颗粒尺寸在的球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒, XRD, TEM, VSM 表征表明: 制备的球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒, 物相纯净, 颗粒尺寸在 250~330 nm, 相对于八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 晶体完美性差。样品饱和磁化强度为 90.3 emu/g, 矫顽力为 60 Oe。

### 存在的问题以及改进措施:

制备的八面体形貌  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体的粒度分布有待进一步窄化; 八面体形貌  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体的特殊性能及应用尚待进一步的研究。

通过改进实验方案进一步优化八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体的制备条件, 进一步探讨八面体形貌  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体的特殊性能, 使其相对于普通球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶体有更特殊的应用前景。

## 第 2 章 八面体 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的制备与表征

### 2.1 引言

纳米材料的性能不仅取决于化学成分，还与其粒子的结构和形貌密切相关，绝大多数纳米材料的结构和形貌直接决定其应用性能。文献报道的方法如：共沉淀法、电化学法、热分解法、水热法所制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒大多为球形或椭球形。目前，国内外关于八面体形貌  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体的合成报道不多。之前，Liu X M 等人<sup>[86]</sup>及 Geng B Y 等人<sup>[87]</sup>分别报道了八面体形貌  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微米和亚微米晶的合成研究。与文献相比较，我们的研究结果具有以下优点：反应温度低，节省能源；八面体晶粒粒度分布窄、形貌规整；颗粒尺寸在 200~300 nm，表面担载具有生物相容性的 PEG-6000，适合在靶向药物中的应用；磁响应高。本章采用低温水热法，通过严格控制反应的工艺条件，制备了颗粒尺寸在 200~300 nm，表面担载具有生物相容性的 PEG-6000 的八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，并对八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  形成机理进行探讨。

### 2.2 实验药品及实验仪器

#### 2.2.1 实验药品

表 2.1 实验所用主要药品

试剂名称	分子式	纯度	厂家
七水硫酸亚铁	$\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	天津市化学试剂三厂
氢氧化钠	NaOH	分析纯	天津市北方天医化学试剂厂
硝酸钾	$\text{KNO}_3$	分析纯	天津市化学试剂三厂
乙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	分析纯	天津市科盟化工工贸有限公司
聚乙二醇	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	分析纯	日本进口



## 2.2.2 实验仪器

表 2.2 实验所用主要仪器

仪器名称	型号	生产厂家
真空干燥箱	DZF-6020	巩义市英峪予华仪器厂
电热套	ZNHW-II	河南豫华仪器有限公司
扫描电镜	FEIco-200E	美国 FEI 公司
X 射线衍射仪	Bruker D8 ADVANCE	德国 BRUKER/AXS 公司
透射电镜	H-800	日本日立
傅立叶红外分光仪	Nicolet NEXUS 670	美国 LDJ 公司
X 射线光电子能谱仪	PHI 5300	美国 PHI 公司
振动样品磁强计	America Model 9500	美国 LDJ 公司

## 2.3 实验步骤

典型样品实验制备步骤如下：

将 10 mL 无水乙醇和 50 mL 去离子水置于 250 mL 四口烧瓶中，在氮气保护的条件下，加入 4.0 g 聚乙二醇，同时开动电动搅拌，速率为 250 转/分，然后加入 0.03 mol  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，逐滴加入 40 mL 2 mol/L NaOH 溶液后，体系成绿黄色溶液。升温至 80 °C 后，逐滴加入 20 mL 0.5 mol/L  $\text{KNO}_3$  溶液，滴加完毕后，继续升温至 90 °C，保温 12 h 后降至室温，得到的黑色悬浊液抽滤得到产物，然后用去离子水和无水乙醇各清洗三次，50 °C 下真空干燥 12 h，得到样品。

## 2.4 表征方法

XRD 表征：采用粉末 X 射线衍射仪 (Bruker D8 ADVANCE, Cu K $\alpha$  射线,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), X 射线管压 40.0 kV, 管流 40.0 mA) 测定样品物相并观察其纯度。

SEM 和 EDS 表征：采用 FEI co-Holland Quanta 200E 扫描电镜对样品进行形貌观测，以及元素含量分析。EDS 分析时，样品需在乙醇溶液中超声分散后，均匀涂在硅片上。

TEM 和 SEAD 表征：采用透射电镜 (Hitachi H-800, 加速电压 150 V) 对样品的形貌观测以及物相结构的分析。

样品处理：使用超声波清洗器将样品充分分散无水乙醇中，将样品担载在 Cu 网上观察样品粒度及粒子形貌。

FT-IR 表征：采用傅立叶红外分光仪 (Nicolet NEXUS 670) 对样品所含官能团进行分析。

样品处理：将样品与 KBr 粉末按 1:100 混合均匀，压片后进行 FT-IR 分析，

然后根据吸收峰的波数判定样品所含的官能团，从而可检测样品中所含的物质。

XPS 表征：采用 X 射线光电子能谱仪（PHI 5300, Al K $\alpha$  射线）对样品进行成分分析。

VSM 表征：采用振动样品磁强计（America Model 9500）对样品在室温下进行磁性分析。

## 2.5 结果与讨论

### 2.5.1 八面体 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的物相及形貌分析

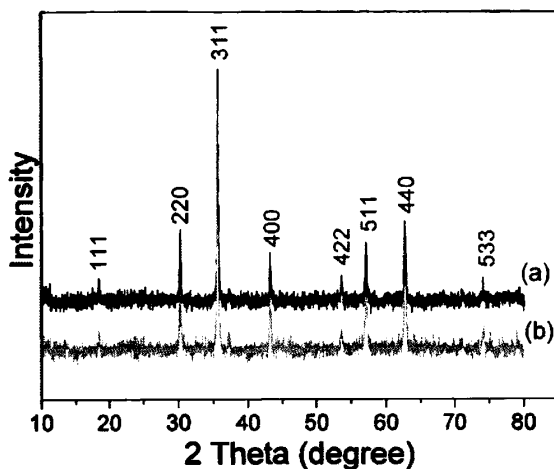


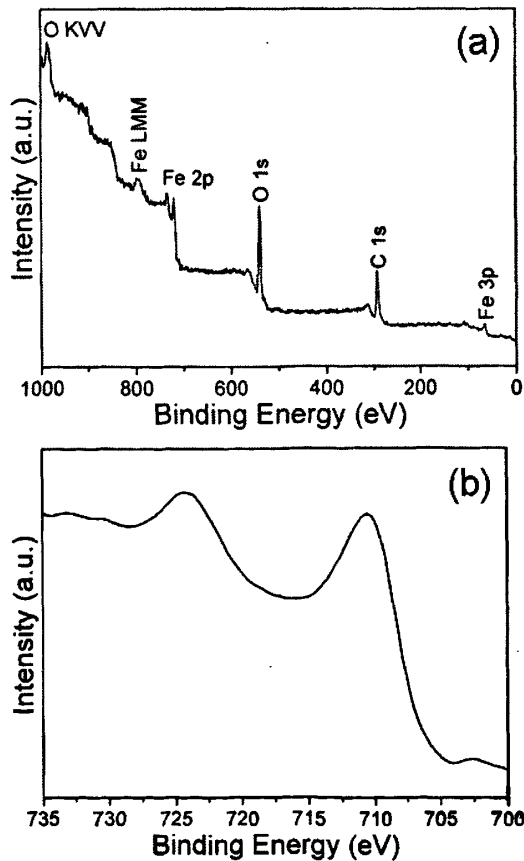
图 2.1 典型八面体 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 样品的 XRD 衍射图：(a) PEG-6000 (b) 无 PEG-6000

图 2.1 是所制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 样品的 XRD 图，曲线 a 和曲线 b 分别对应为有 PEG 和无 PEG 制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 样品的 XRD 图，从图中可以看出，PEG 对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶体完整性几乎没有影响。将曲线(a) X 射线衍射图上所得到的各面间距 d 值与标准磁铁矿 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 d 值以及所对应的衍射指标列于表 2.1 中，发现 XRD 图中所有衍射峰及衍射角的位置与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 标准卡（JCPDS 88-0315）几乎一致。证明所制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 为立方反尖晶石结构，晶格常数为  $a = 8.370 \text{ \AA}$ 。

表 2.1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 典型样品从 X 射线衍射图上所得到的各面间距 d 值与标准磁铁矿 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 d 值以及所对应的衍射指标

峰号	2θ (实验)	d (实验)	d (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) Å	(hkl)
1	18.600	4.85655	4.8520	(111)
2	30.357	2.96201	2.9670	(220)
3	35.690	2.53368	2.5320	(311)
4	37.315	2.42784	2.4243	(222)
5	43.310	2.09742	2.0993	(400)
6	53.659	1.71670	1.7146	(422)
7	57.185	1.61957	1.6156	(511)
8	62.814	1.48817	1.4845	(440)

图 2.2 为所制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 样品的 XPS 图。由于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 图近似，我们对样品进行了 XPS 测试，进一步确认所制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 样品的相以及 PEG 辅助下 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的表面化学情况。



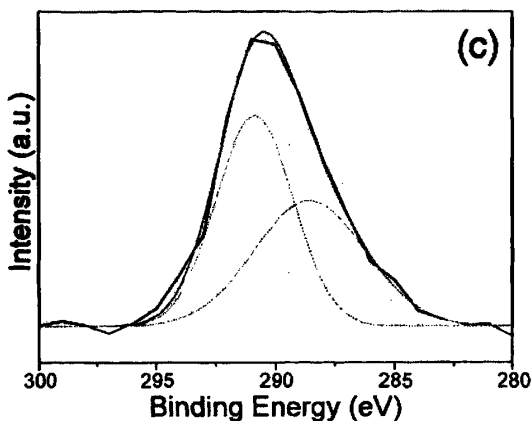


图 2.2 典型八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品的 XPS 图: (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品的 XPS 全谱图, (b) Fe 原子 2p 轨道的 XPS 图, (c) C 原子 1s 轨道的能谱图

图 2.2 中曲线(a) 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品的 XPS 全谱图, 从中可以看出, 图中存在 Fe、O、C 三种元素的特征峰。曲线(b) 为 Fe 原子 2p 轨道的 XPS 图, 值得注意的是, 峰值在 724.2 和 710.6 eV 的两宽峰分别对应于 Fe 2p<sub>1/2</sub> and Fe 2p<sub>3/2</sub>, 且两峰值之间无附属峰, 与文献报道的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  标准峰相当吻合<sup>[88-91]</sup>。Fe 2p 峰比较宽的原因是两种铁离子 ( $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ ) 有不同但无法分辨的结合能<sup>[90]</sup>。图 2.2 曲线(c) 为 C 原子 1s 轨道的能谱图, 主要由结合能为 290.5 eV 及附近的 285.2 eV 的肩峰组成。主峰可以分峰为结合能为 288.6 eV 和 290.9 eV 两个峰, 分别对应于 PEG 分子中 C—O 键以及 C 与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中 O 所形成的结合能<sup>[92,93]</sup>。位于结合能为 285.2 eV 的肩峰对应于烷基链中的 C—C, 肩峰的强度随着 PEG 在溶液中浓度的增强而减弱<sup>[92]</sup>。上述 XPS 分析表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体表面存在有 PEG 高分子。

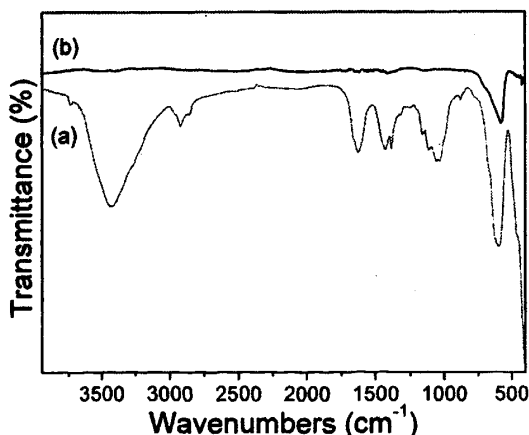


图 2.3 典型八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品的 FTIR 谱图: (a) 无 PEG-6000, (b) PEG-6000

前面已提及,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶粒表面担载具有两亲性能 PEG 分子, 使得表面改性后的

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 晶粒具有亲水性以及生物相容性<sup>[33]</sup>。为确认 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 晶粒表面有PEG分子的存在，我们对样品进行了FTIR测试。图3为样品的FTIR谱图，在曲线2.3(a)中， $3428\text{ cm}^{-1}$ 为O-H伸缩振动，在 $2921\text{ cm}^{-1}$ ， $2855\text{ cm}^{-1}$ 和 $1428\text{ cm}^{-1}$ 出现的峰分别对应于 $-\text{CH}_2-$ 中C-H键的不对称伸缩振动、对称伸缩振动、弯曲振动。 $1385\text{ cm}^{-1}$ 处峰对应于O-H扭曲振动， $1320\text{ cm}^{-1}$ ， $876\text{ cm}^{-1}$ 和 $667\text{ cm}^{-1}$ 峰对应于O-H键的面外弯曲振动， $1170-1000\text{ cm}^{-1}$ 对应于C-O伸缩振动，C-O与PEG分子中的C-O-C和C-O-H相符合。图2.3曲线(b)中 $580\text{ cm}^{-1}$ 处峰对应于Fe-O振动特征峰<sup>[33,93]</sup>，从图2.3曲线(a)可以看出Fe-O振动峰蓝移到 $596\text{ cm}^{-1}$ ，表明PEG分子与 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 晶体之间存在较强的相互作用<sup>[94]</sup>。

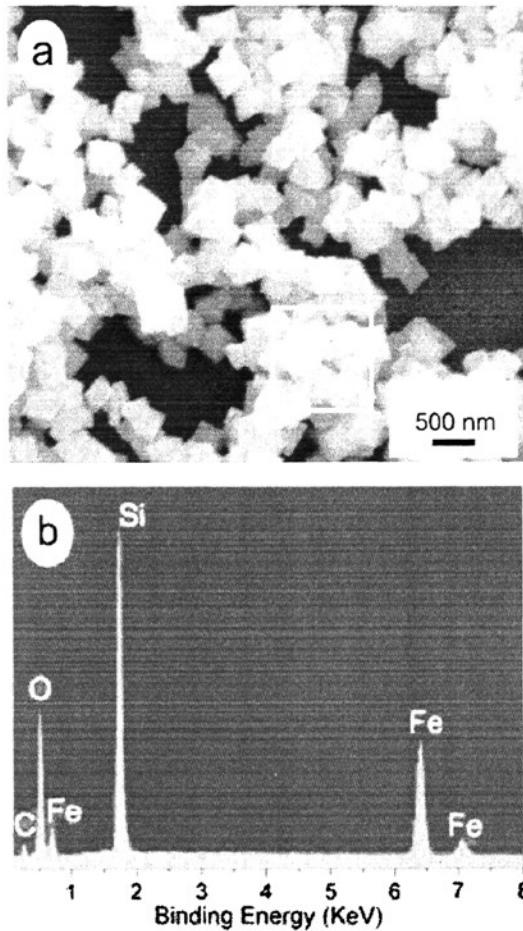


图 2.4 (a) 典型八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品 SEM 图, (b) 对应于(a) 图中正方形区域内  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒 EDS 图

图 2.4 为典型样品的 SEM 图，从图中可以看出 PEG 辅助下制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒为八面体形貌，颗粒尺寸为 200~300 nm。EDS 分析表明，PEG 辅助下制备的样品含有 C, O, Fe 元素，对应百分比分别为 3.39, 55.94, 40.67。Fe 与 O 的原子个

数比为 0.73, 接近但是低于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  理论比 0.75, 原因是 PEG 分子吸附到晶体表面。

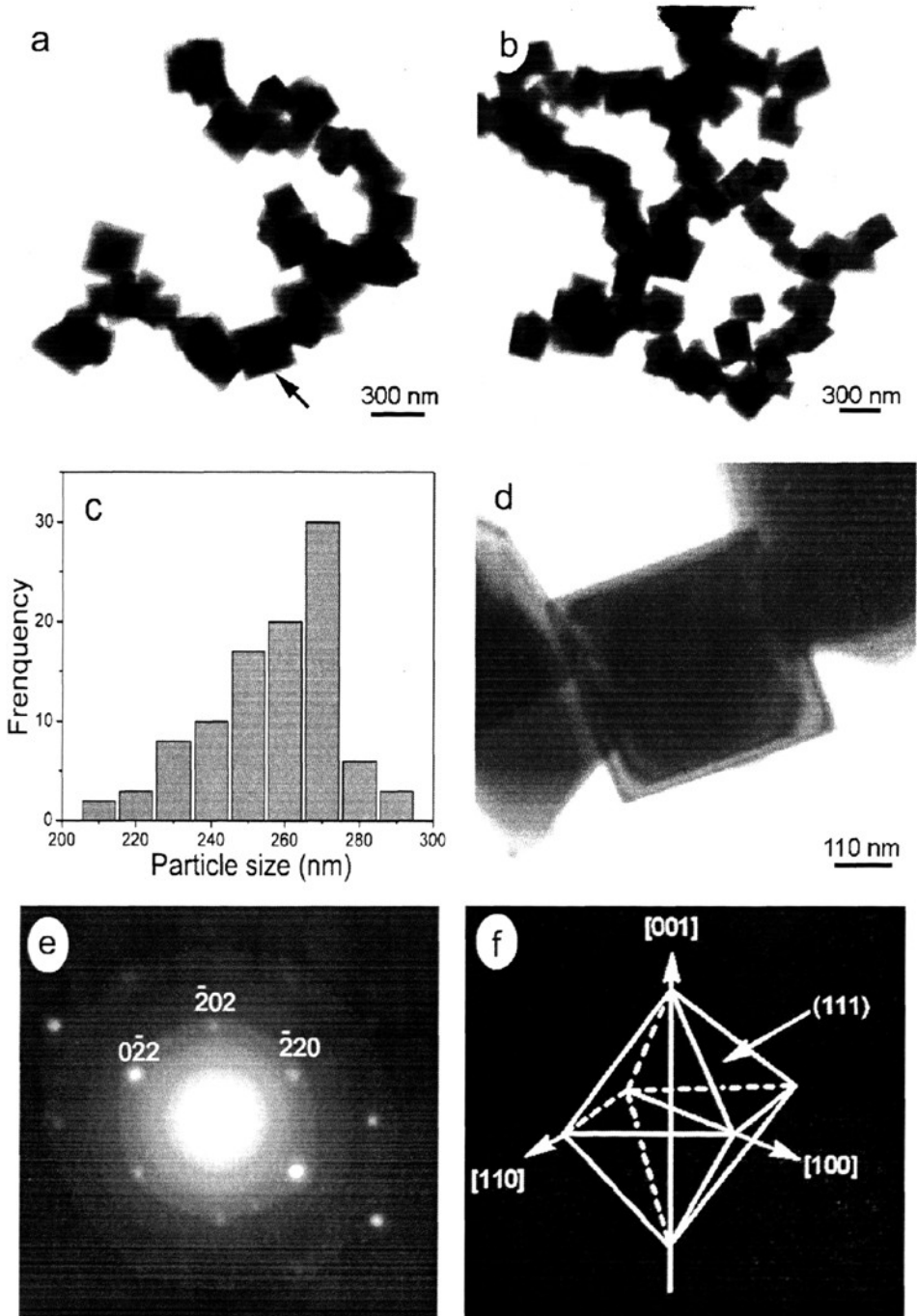
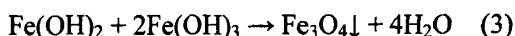
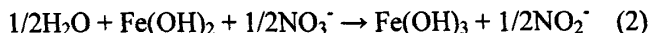
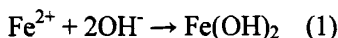


图 2.5 (a) 链状生长典型八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品的 TEM 图, (b) 环状生长典型八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品的 TEM 图, (c) 八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品颗粒尺寸分布柱形图, (d) 箭头所指(a)图中颗粒在高放大倍数下的 TEM 图, (e)对应于(d)图  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的选区电子衍射图(SAED), (f) 八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  模型图

为进一步观察八面体 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 微米晶的平面结构,我们对样品进行了 TEM 测试,图 2.5(a) 和 2.5(b) 为样品在较低放大倍数下的 TEM 图片,可以看出,由于颗粒的自组装,使得颗粒整体呈现链状和环状。图 2.5(c) 统计结果表明大部分 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶体的颗粒尺寸为 260 nm 左右。图 2.5(d) 为高放大倍数下的单个的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶体,可以看出单个 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶体从中央到边缘颜色逐渐变浅,这反映了电子束入射方向下八面体晶面厚度的变化<sup>[86]</sup>。图 2.5(e) 为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶体的选区电子衍射图 (SAED),电子衍射斑点分布规整,表明制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶体为单晶。图中标示的斑点分别对应于立方结构 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的(0  $\bar{2}$  2), (0  $\bar{2}$  2), 和 ( $\bar{2}$  2 0)晶面,电子束入射方向沿着 [111]晶轴方向。

### 2.5.2 八面体 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 形成机理

在水热法合成磁性材料的过程中, KNO<sub>3</sub> 通常被用作氧化剂[95,96]。在我们的实验中, KNO<sub>3</sub> 氧化剂的用量为化学计量比用量, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶核的形成过程可能包括以下反应式。在标准条件下,等式(1)可以向右自发进行。参考文献值[97,98],等式(2)-(4)的标准自由能变分别为-54.4, 815.7, 和 706.9 KJ/mol, 这表明 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶核不能在标准条件下通过沉淀-氧化法自动生成。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶核的形成过程包含以下三步(等式(1)-(3)): 第一步, Fe<sup>2+</sup> 与 NaOH 形成 Fe(OH)<sub>2</sub> 悬浊液。第二步, 部分 Fe(OH)<sub>2</sub> 被 KNO<sub>3</sub> 氧化为 Fe(OH)<sub>3</sub> 悬浊液。第三步, Fe(OH)<sub>2</sub> 悬浊液和 Fe(OH)<sub>3</sub> 悬浊液在一定温度下脱水生成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶核。因此, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶核的形成过程与文献<sup>[86]</sup>中的氧化-辅助生长机理相符合。



如文献<sup>[99]</sup>所描述的,晶体的形状与晶体的表面密切相关。图 5(f) 为八个[111]晶面围成的八面体 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 典型模型。如前面所提及的, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中 O 成立方密堆积,沿[111]轴向方向按照 ...ABCABC... 的顺次紧密堆积。当 NaOH 溶液的浓度较高时(pH=13~14), 氧离子的浓度较高,这样就导致了晶体[111]方向的生长要比[100]方向迅速<sup>[87]</sup>。换句话说,当 NaOH 溶液的浓度较高时,(111)晶面有着较高的表面能。在晶体长大的过程中,由于 PEG 分子选择性吸收到(111)晶面,加快了(100)晶面的生长<sup>[87]</sup>,导致不同晶面之间表面能的差别越来越小。这样[111]方向生长速度要比[100]方向缓慢,就导致了八面体形貌 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的形成。

关于 TEM 图片中出现的链状以及环状现象,文献<sup>[100,101]</sup>认为外部磁场诱发的洛伦兹力对磁性颗粒的链状以及三维形状起重要作用,但是关于颗粒各向异性的详

细机理尚不明确。

近来文献<sup>[102]</sup>阐述了纳米颗粒链状生长的机理。该文献引用了 DLVO 理论来说明带电胶体粒子在水介质中的稳定性情况。总势能( $V_T$ )包括静电排斥势能( $V_{elec}$ )，范德华力势能 ( $V_{vdw}$ )，偶极相互作用势能( $V_{dipole}$ )以及电荷偶极相互作用势能( $V_{charge-dipole}$ )，即  $V_T = V_{elec} + V_{vdw} + V_{dipole} + V_{charge-dipole}$ 。强碱性条件下，磁性颗粒带负电荷，无 PEG 时，静电排斥势能( $V_{elec}$ )可以抵消其余三种势能，这样就在一定程度上保证了晶体的稳定性。当 PEG 存在时，新形成的  $Fe \leftarrow O$  (O 原子来自 PEG) 就导致了带电颗粒附近介质介电常数的下降，进而使得静电排斥势能( $V_{elec}$ )减小，而偶极相互作用势能( $V_{dipole}$ )以及电荷偶极相互作用势能( $V_{charge-dipole}$ )增加，这样颗粒之间相互吸引力克服静电排斥力而相互邻近的颗粒连接在一起。由于  $V_{elec}^{side}$  (链侧与邻近颗粒的静电排斥势能)常常要比  $V_{elec}^{end}$  (链端与邻近颗粒的静电排斥势能)大<sup>[102]</sup>，一旦两颗粒结合成两聚物(形成主要由偶极相互作用<sup>[103]</sup>以及范德华力驱使的<sup>[100]</sup>)， $V_{elec}^{side}$  (链侧与邻近颗粒的静电排斥势能)与  $V_{elec}^{end}$  (链端与邻近颗粒的静电排斥势能)之间的不同就导致了邻近颗粒会选择性的依附到二聚物的一端，而不是二聚物的一侧，进而形成了线形排列的晶体三聚物、四聚物，最终形成了一维(1D)链状。另外，由于水热环境下一维链的灵活性，链端彼此之间相互接近时，环状结构就产生了。

### 2.5.3 八面体 $Fe_3O_4$ 磁学性质

图 2.6 为室温下颗粒尺寸为 200~300 nm 的八面体  $Fe_3O_4$  典型样品的磁化曲线，从图中可以看出磁性八面体  $Fe_3O_4$  典型样品的饱和磁化强度 ( $M_s$ ) 为 85.5 emu/g，矫顽力( $H_c$ )为 118 Oe。块状  $Fe_3O_4$  的饱和磁化强度与矫顽力范畴分别为 85~100 emu/g 和 115~150 Oe<sup>[86]</sup>。

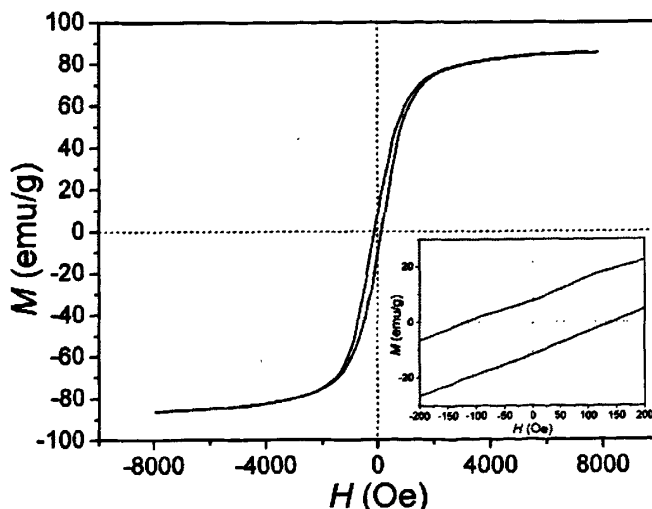


图 2.6 典型八面体  $Fe_3O_4$  样品的磁滞回线，右下角图为磁滞回线中央部分的放大图



我们实验制备八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  属于以上范畴。虽然决定磁性材料饱和磁化强度 ( $M_s$ ) 和矫顽力 ( $H_c$ ) 的是晶体的完美性, 而不是颗粒的尺寸<sup>[104]</sup>, 但是相对于随机排列的纳米颗粒, 磁性纳米颗粒成线性排列<sup>[105]</sup>或是链状组合<sup>[101]</sup>时有着较高的饱和磁化强度 ( $M_s$ ) 和矫顽力 ( $H_c$ )。我们实验制备的八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  由于具有良好的晶体完美性, 以及颗粒呈线性和链状排列就导致了制备的八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有较高的饱和磁化强度 ( $M_s$ ) 和矫顽力 ( $H_c$ )。然而, 关于八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的磁学性能尚待进一步研究。

## 2.6 本章小结

采用水热合成法, 低温下 (90 °C) 制备了具有八面体形貌、高磁性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  亚微米晶体。XRD, SEM, TEM, XPS, FTIR 和 VSM 表征表明: 制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  亚微米晶物相纯净、结晶性好, 颗粒尺寸在 200~300 nm, 八面体晶粒形貌规整, 颗粒表面担载具有生物相容性的 PEG-6000, 样品饱和磁化强度为 85.5 emu/g, 矫顽力为 118 Oe。并对八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的形成机理进行了探讨, 以及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒链状生长的机理参考文献进行了阐释。

## 第 3 章 八面体 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 制备的影响因素分析

### 3.1 引言

纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有重要的工业应用价值, 在磁记录材料、催化剂、医学、颜料等领域显示出极其广泛的应用前景, 而其纯度、晶粒尺寸及其分布的精确控制则是其应用的关键因素。因此, 寻找一种适宜的制备方法, 以实现对其纯度、晶粒尺寸及其分布进行有效的人为控制具有非常重要的意义。

在已报道的合成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的研究中, 反应体系的 pH 值、反应温度、反应时间等因素都会影响  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的纯度及尺寸以及形貌。本文在合成八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体时, 也对反应中诸多影响因素进行了讨论。

### 3.2 影响因素分析

在制备八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的实验过程中发现, 反应体系的 pH 值、反应温度、反应时间、NaOH 以及  $\text{KNO}_3$  滴加速率、初始 NaOH 溶液的浓度等因素会影响  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒纯度、尺寸及形貌。

#### 3.2.1 反应体系 pH 值对 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒纯度、尺寸及形貌的影响

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  作为一种金属氧化物, 它只能在一定的 pH 值下存在, pH 值较低或过低, 都会使其发生分解, 从而无法存在, 并且我们通过实验发现, 不同 pH 值对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的形貌也有影响。

图 3.1 所示为反应体系 pH 值分别为 6、8、13, 其它条件固定 (反应温度为  $90\text{ }^\circ\text{C}$ , 反应时间为 12 h, 搅拌速率为 250 转/分等因素) 的三个样品的 X 射线衍射结果。

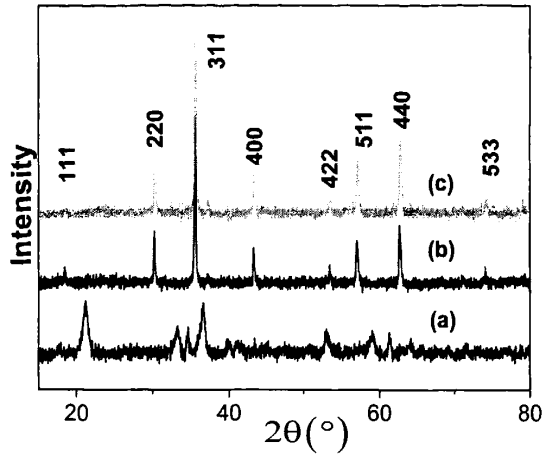


图3.1 反应体系pH值分别为(a) 6 (b) 8 (c) 13 制备的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>样品的X射线衍射图

由图可以看出,当反应体系的pH为6时,产物中大部分为 $\alpha$ -FeOOH,少量Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>存在。将pH值为8和13的样品从X射线衍射图上所得到的各面间距d值与标准磁铁矿Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的d值以及所对应的衍射指标列于表3.1中,可以发现pH值为8和13的样品,衍射峰的位置与标准Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>几乎一致,晶格常数分别为8.375 Å和8.370 Å,均在文献<sup>[106-108]</sup>所报导的0.8370~0.8419 nm的a值范围内,表明样品均为纯相反尖晶石结构的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。

表3.1 pH值为8和13的样品从X射线衍射图上所得到的各面间距d值与标准磁铁矿Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的d值以及所对应的衍射指标

峰号	2 $\theta$ (实验)		d(实验)		d(标准)	hkl
	8	13	8	13		
1	18.479	18.600	4.85750	4.85655	4.8520	(111)
2	30.281	30.357	2.96922	2.96201	2.9670	(220)
3	35.629	35.690	2.53786	2.53368	2.5320	(311)
4	37.258	37.315	2.42140	2.42784	2.4243	(222)
5	43.255	43.310	2.09997	2.09742	2.0993	(400)
6	53.625	53.659	1.71772	1.71670	1.7146	(422)
7	57.136	57.185	1.61082	1.61957	1.6156	(511)
8	62.700	62.814	1.48059	1.48817	1.4845	(440)

为进一步探讨pH值对Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>颗粒形貌及尺寸的影响,我们对pH值分别为6、8、

13的三个样品进行了SEM测试,图3.2为以上三个样品的SEM图。从图中可以看出,pH为6时制备的样品大部分为稻草状物,结合XRD分析,可以判断为 $\alpha$ -FeOOH,少量片状 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 存在。pH为8时制备的样品形貌不规则,部分为类球状颗粒,颗粒尺寸100~150 nm,而pH为13时,制备的样品形貌为规则的八面体,颗粒尺寸为200~300 nm。

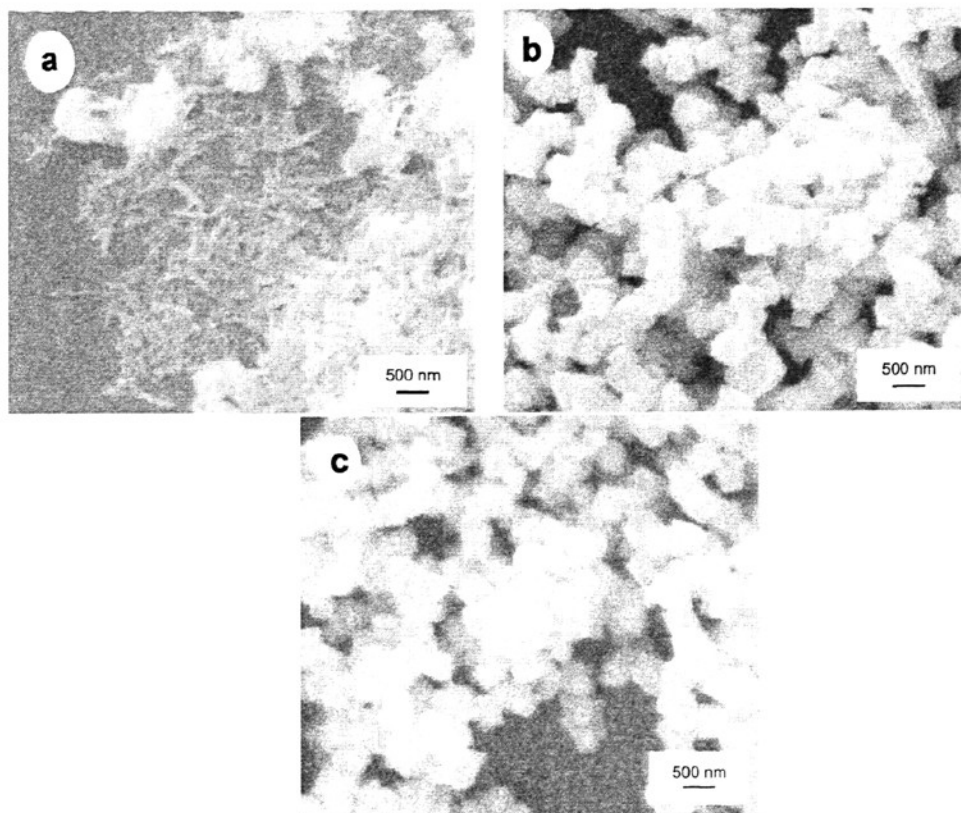


图 3.2 pH分别为 (a) 6 (b) 8 (c) 13 制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 样品的SEM图

以上分析结果表明,反应溶液的 pH 值是影响  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶粒纯度、尺寸以及形貌的重要因素。在酸性和弱酸性条件下,由于 pH 值较低,反应产物中绝大部分为  $\alpha$ -FeOOH,少量片状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  存在。在碱性条件下,反应能生成纯  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,部分颗粒为八面体形状,但是颗粒形状不规则,部分为类球状颗粒。强碱环境,即 pH 值为 13 时,反应生成了纯相的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,且形貌规整,为八面体形貌,且颗粒尺寸均一,为 200~300 nm。

### 3.2.2 反应体系温度对 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒纯度、尺寸及形貌的影响

温度不同,生成物所经历的环境也就不同,在制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  超微颗粒时,粒子的成核、生长速率等就有所差别,从而可能导致其纯度、尺寸以及形貌有所不同,对产物影响较大<sup>[109]</sup>。实验发现,当温度为 60 °C,得到产物为红棕色,而当温度

升至  $80\text{ }^\circ\text{C}$  后，得到产物颜色为亮黑色。直观颜色分析表明体系温度低于  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ，将得不到纯相的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。为验证温度对产物纯度的影响，我们对不同温度下的样品进行了 XRD 测试。

图 3.3 所示为反应体系温度分别为  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $90\text{ }^\circ\text{C}$ ，其他条件固定（pH 为 13，反应时间为 12 h，搅拌速率为 250 转/分等因素）的三个样品的 X 射线衍射结果。

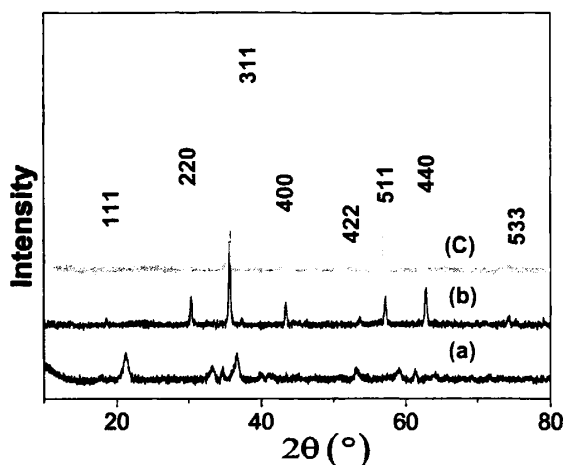


图3.3反应体系温度分别为(a)  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (b)  $80\text{ }^\circ\text{C}$  (c)  $90\text{ }^\circ\text{C}$  制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  三个样品的X射线衍射结果

由结果可以看出，当温度为  $60\text{ }^\circ\text{C}$  时，出现了  $\alpha\text{-FeOOH}$  的特征峰，没有得到纯相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，而温度升高到  $80\text{ }^\circ\text{C}$  时，由X射线衍射图可以看出，与标准  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  特征衍射峰几乎一致，表明在其它条件固定的情况下，当温度升到  $80\text{ }^\circ\text{C}$  以上后，就得到了纯相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体，将温度为  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下制备的样品从X射线衍射图上所得到的各面间距  $d$  值与标准磁铁矿  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的  $d$  值以及所对应的衍射指标列于表 3.2 中，可以发现温度为  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下制备的样品，衍射峰的位置与标准  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  几乎一致，晶格常数为  $8.3969\text{ \AA}$ ，在在文献<sup>[106-108]</sup>所报导的  $0.8370\text{--}0.8419\text{ nm}$  的  $a$  值范围内，表明样品为纯相反尖晶石结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

表3.2 温度为80 °C下制备的样品从X射线衍射图上所得到的各面间距d值与标准磁铁矿 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的d值以及所对应的衍射指标

峰号	2θ(实验)	d(实验)	d(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )Å	(hkl)
1	18.339	4.85372	4.8520	(111)
2	30.096	2.96694	2.9670	(220)
3	35.454	2.52986	2.5320	(311)
4	37.077	2.42278	2.4243	(222)
5	43.067	2.09867	2.0993	(400)
6	53.438	1.71325	1.7146	(422)
7	56.976	1.61497	1.6156	(511)
8	62.539	1.48401	1.4845	(440)

为探讨温度对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒形貌及尺寸的影响，我们对温度分别为 60 °C、80 °C、90 °C 的三个样品进行了 SEM 测试，图 3.4 为以上三个样品的 SEM 图。

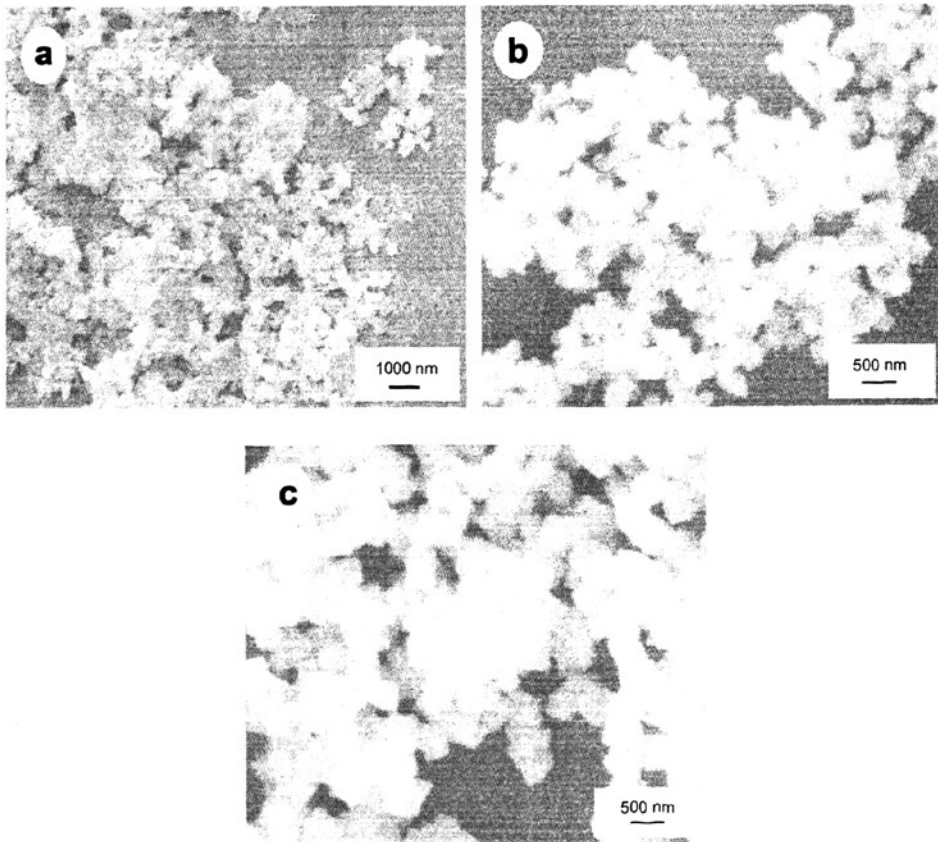


图 3.4 不同温度制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 样品的 SEM 图：(a) 60 °C (b) 80 °C (c) 90 °C

从图中可以看出，温度为 60 °C 时，图片较模糊，团聚现象明显，分辨不出

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒存在。而当温度升高至  $80\text{ }^\circ\text{C}$  时，可以明显看出颗粒状物，少量八面体形貌颗粒，大部分颗粒形状不规则，当温度继续升高至  $90\text{ }^\circ\text{C}$  时，相对于  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ，颗粒尺寸明显变大，且颗粒形貌为规整的八面体。

以上分析结果表明，反应体系的温度是影响  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒纯度、尺寸以及形貌的重要因素。当温度低于  $60\text{ }^\circ\text{C}$  时，将得不到纯相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，当温度升高到  $80\text{ }^\circ\text{C}$  后，得到纯相的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒，但是形貌不规则，当温度由  $80\text{ }^\circ\text{C}$  继续升高到  $90\text{ }^\circ\text{C}$  时，产物变为形貌规整的八面体。粒子从溶液中形成的过程要经历成核、生长、团聚等过程。而所形成的粒子的形貌、尺寸等则主要依赖于粒子从溶液中析出时的成核与生长速率之间的竞争。当成核速率大于生长速率时，将有利于小粒子的形成；相反，当生长速率占优势时，将趋向于大颗粒的形成<sup>[109]</sup>。结合以上文献分析，可以看出，升高温度至  $90\text{ }^\circ\text{C}$  时，颗粒尺寸约为  $200\sim 300\text{ nm}$ ，其形貌变成了很规则的立方体。导致此现象的原因可能是因为，高处理温度除支持高的成核与生长速率外，可能还有利于一次粒子的粒子与粒子之间通过沉积、合并形成二次粒子时更容易克服粒子之间的表面能使其结合紧密并迅速地长大。XRD 图中可以看出， $80\text{ }^\circ\text{C}$  和  $90\text{ }^\circ\text{C}$  制备的样品衍射峰均与标准  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  一致，表明都是反尖晶石结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒，但是 SEM 分析却表明， $80\text{ }^\circ\text{C}$  升高至  $90\text{ }^\circ\text{C}$  时，颗粒形貌变得规整，且颗粒尺寸变大。

### 3.2.3 反应时间对 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒纯度、尺寸及形貌的影响

在制备八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的实验过程中，我们发现，在短时间内就能得到纯相的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒，但是要想得到形貌规整的八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒，反应时间需达到  $12\text{ h}$ 。

图 3.5 所示为反应时间分别为  $1\text{ h}$ 、 $2\text{ h}$ 、 $3\text{ h}$ ，其它条件固定（pH 值为 13，反应温度为  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ，搅拌速率为  $250\text{ 转/分}$  等因素）的三个样品的 X 射线衍射结果。

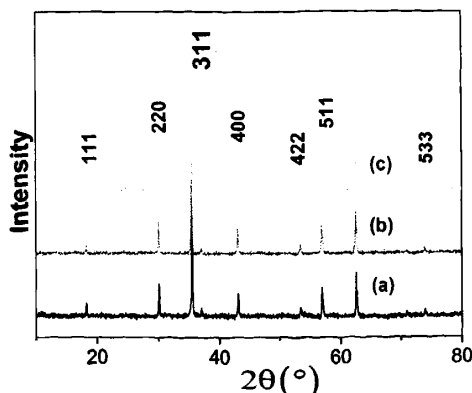


图3.5 反应时间分别为(a) 1h (b) 2h (c) 3h 三个样品的X射线衍射图

从图中可以看出, 反应时间为1 h制备的样品X射线衍射与标准 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 基本一致, 表明在短时间内就能得到纯相的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 将反应时间为1h制备的样品从X射线衍射图上所得到的各面间距 $d$ 值与标准磁铁矿 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 $d$ 值以及所对应的衍射指标列于表3.3中, 可以发现反应时间为1 h的样品所得到的各面间距 $d$ 值与标准磁铁矿 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 $d$ 值结果很接近, 且其晶格常数为 $8.3940 \text{ \AA}$ 。在文献<sup>[106-108]</sup>所报导的 $0.8370 \sim 0.8419 \text{ nm}$ 的 $a$ 值范围内, 表明样品为纯相反尖晶石结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。当反应时间分别为2 h, 3 h制备的样品所得到的各面间距 $d$ 值与标准磁铁矿 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 $d$ 值结果也很接近, 晶格常数分别为 $8.3985 \text{ \AA}$ 、 $8.3930 \text{ \AA}$ 。表明样品为纯相反尖晶石结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

表3.3 反应时间为1h制备的样品从X射线衍射图上所得到的各面间距 $d$ 值与标准磁铁矿 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 $d$ 值以及所对应的衍射指标

峰号	$2\theta$ (实验)	$d$ (实验)	$d(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{\AA}$	(hkl)
1	18.336	4.85467	4.8520	(111)
2	30.140	2.96273	2.9670	(220)
3	35.487	2.53758	2.5320	(311)
4	37.151	2.42812	2.4243	(222)
5	43.123	2.09608	2.0993	(400)
6	53.461	1.71256	1.7146	(422)
7	57.026	1.61367	1.6156	(511)
8	62.608	1.48254	1.4845	(440)

为进一步探讨反应时间对 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒形貌的影响, 我们对反应时间分别为2 h、8 h、10 h、12 h进行了SEM测试, 图3.6为反应时间为2 h、8 h、10 h、12 h的四个样品的SEM图, 从图3.6(a)中可以看出, 当反应时间为2 h时, 产物为无规则类球状颗粒, 颗粒尺寸为 $150 \text{ nm}$ 。当反应时间延长至8 h时, 从图3.6(b)可以看出有八面体颗粒生成, 颗粒尺寸为 $250 \text{ nm}$ , 另外还有颗粒尺寸为 $150 \text{ nm}$ 的类球状颗粒。当反应时间增加到10 h时, 从图3.6(c)可以看出, 产物大部分为八面体结构, 颗粒尺寸为 $250 \text{ nm}$ , 但是八面体形貌并不是很规整。当反应时间继续延长至12 h时, 产物几乎全部为形貌规整的八面体 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。



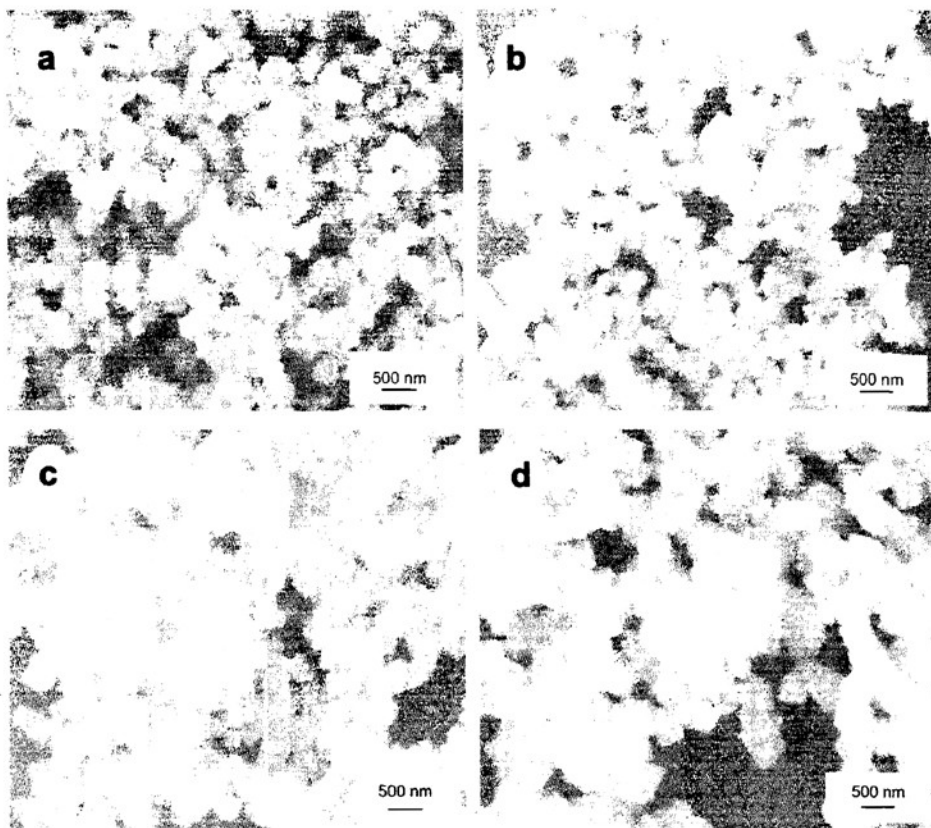


图 3.6 不同反应时间制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品的 SEM 图: (a) 2h (b) 8h (c) 10h (d) 12h

以上分析结果表明, 反应时间是影响  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒纯度、尺寸以及形貌的重要因素。在较短的时间内就能得到纯相的反尖晶石结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的粒径随处理时间的延长而逐渐长大, 且其形貌也从小尺寸时的不规则状变为了亚微米级规则的立方体状。导致此现象的原因可能是因为处理时间较长时, 一次粒子通过结合变成二次粒子的机率就大, 粒子逐渐长大, 从而使形状变得有规则。

#### 3.2.4 NaOH 初始浓度对 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒形貌的影响

研究了不同 NaOH 初始浓度对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒形貌的影响, 结果见图 3.7。图 3.7 为 NaOH 初始浓度在 0.58~0.83 mol/L 范围内所制备产物的 SEM 图, 从图中可以看出, 当 NaOH 的浓度为 0.58 mol/L 时, 产物主要为无规则形状的小颗粒, 部分八面体形貌。当 NaOH 的浓度为 0.67 mol/L 时, 产物主要表面光滑的八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。当 NaOH 的浓度增加到 0.83 mol/L, 得到的产物主要为表面有破碎痕迹的不规则多面体。可见, NaOH 初始浓度从 0.58 mol/L 增加到 0.67 mol/L 时, 有利于八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的生成, 但是浓度过大, 得到的八面体表面有破碎痕迹, 且不规则形状颗粒明显增多, 这可能是因为反应得到的产物在碱性介质中被腐蚀的缘故。

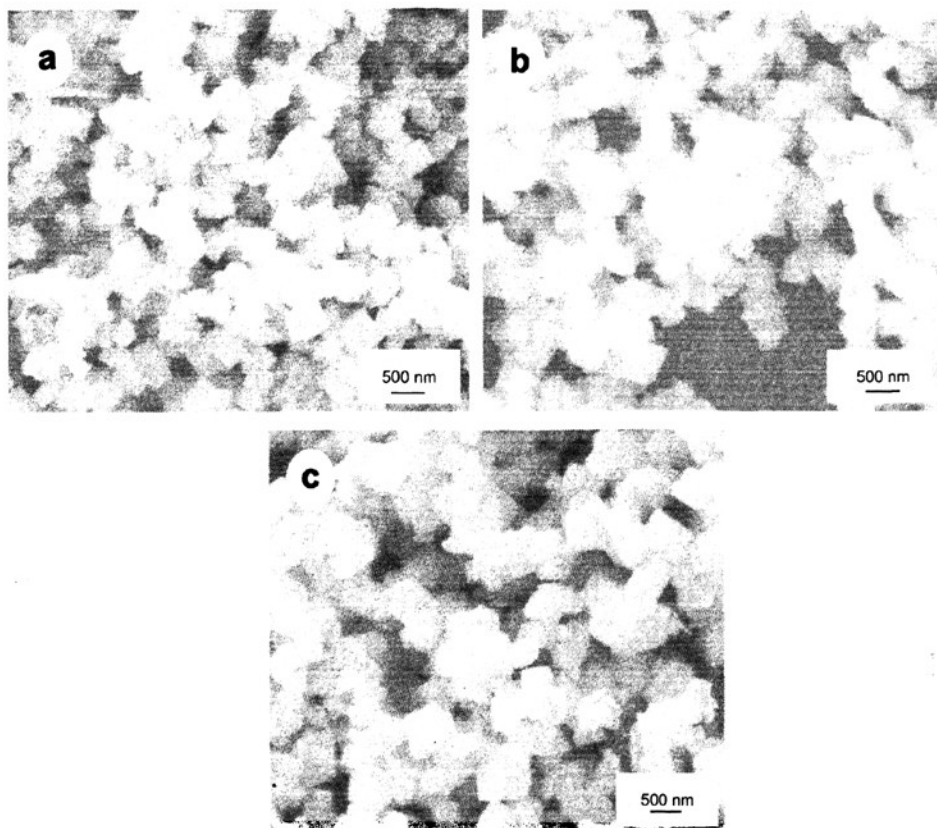


图 3.7 不同 NaOH 初始浓度制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的 SEM 图: (a) 0.58 mol/L (b) 0.67 mol/L (c) 0.83 mol/L

### 3.2.5 NaOH 溶液以及 $\text{KNO}_3$ 溶液滴加速率对 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒形貌的影响

实验发现, NaOH 溶液以及  $\text{KNO}_3$  溶液滴加速率对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒形貌有重要的影响, 图 3.8 为 NaOH 以及  $\text{KNO}_3$  不同的滴加速率下制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的 SEM 图, 从图中可以看出, 当 NaOH 以及  $\text{KNO}_3$  的滴加速率过快时, 得到的是不规则颗粒 3.8(a), 而当 NaOH 以及  $\text{KNO}_3$  的滴加速率缓慢时, 得到的则是表面光滑, 形貌规整的八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒图 3.8(b)。可见, 减缓 NaOH 以及  $\text{KNO}_3$  溶液的滴加速率有助于八面体颗粒的形成。减缓溶液滴加的速度则形成一次粒子的量和速率就会减小, 生长速率大于成核速率使新生成的晶核被完全消耗, 就生成了粒径分布较窄的八面体。这是形成形貌规整的八面体的一个很重要的热力学因素。

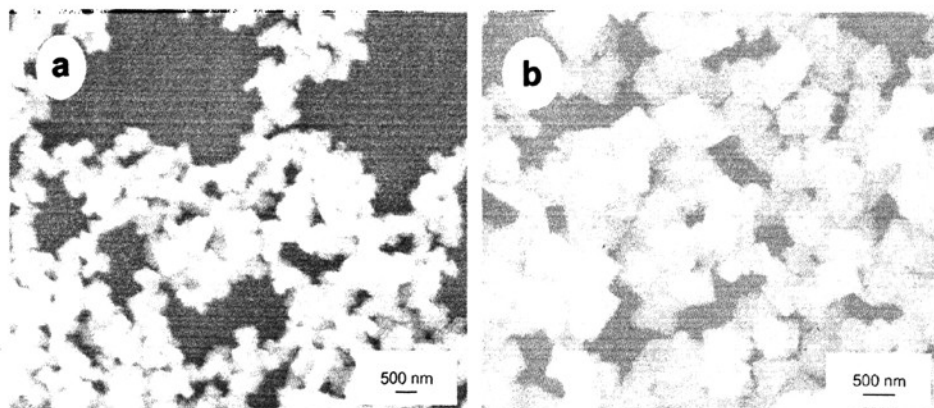


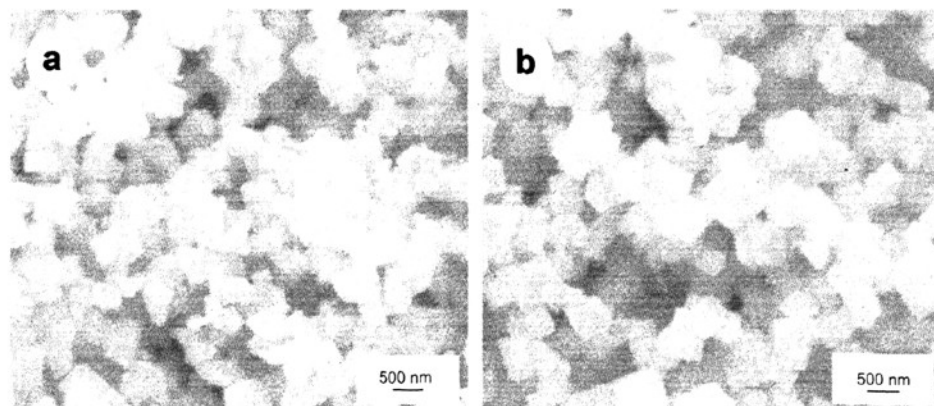
图 3.8 NaOH 以及  $\text{KNO}_3$  溶液滴加速率分别为(a) 3 mL/min (b) 0.5 mL/min 制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的 SEM 图

### 3.2.6 不同阴阳离子对 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒形貌的影响

实验表明, 更换不同的阴阳离子对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒形貌也有影响。样品 1: 其它条件不变, 用  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  代替  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  制备得到的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒。

样品 2: 其它条件固定, 用  $\text{NaNO}_3$  代替  $\text{KNO}_3$  溶液制备得到的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒。

对以上两样品进行 SEM 测试分析, 图 3.9 为以上两个样品和典型  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品的 SEM 图, 从图中可以看出, 样品 1 和 2 虽然得到大部分也为八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒 (图 3.9(a)和图 3.9(b)), 但是比照典型  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品 (图 3.9(c)), 样品 1 和 2 颗粒形貌不是很规整。可见, 不同的阴阳离子对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒形貌也有影响, 采用  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{KNO}_3$  制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒表面光滑, 八面体形貌规整。



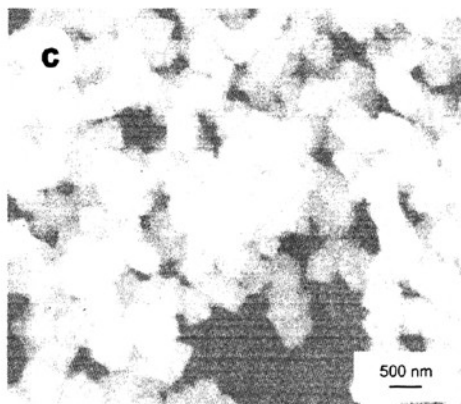


图 3.9 样品 1, 2 和典型  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品的 SEM 图: (a) 样品 1 (b) 样品 2 (c) 典型  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品

### 3.3 本章小结

对八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的纯度及尺寸以及形貌的影响因素, 诸如: 反应体系的 pH 值、反应温度、反应时间、NaOH 以及  $\text{KNO}_3$  滴加速率、初始 NaOH 溶液的浓度, 通过 XRD 以及 SEM 表征对制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒进行了分析探讨。

## 第 4 章 球形 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒的制备与表征

### 4.1 引言

水热反应是高温高压下于水溶液或水蒸气等流体中进行有关化学反应的总称。它是一种很古老的技术，最初是用来研究地球上各种矿产资源的形成机理及转化历史的。从 20 世纪 80 年代，人们开始用这种技术来合成纳米级超微粉。利用这种方法合成纳米级氧化物的关键是，高温高压下氧化物所对应的氢氧化物在水中的溶解度必须大于氧化物本身在水中的溶解度，于是氢氧化物溶于水中同时析出氧化物。这样氧化物的形成只经历了一个溶解—结晶的过程，所制得的纳米晶发育较为完整，晶粒尺寸小，粒度分布窄，团聚程度低，且不需高温锻烧预处理，避免了晶粒长大、缺陷形成和杂质的引入。另外，由于系统本身所形成的均匀的高压环境，反应进行地很均匀<sup>[110]</sup>。

本章采用水热法制备了球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒，对制备的球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒进行了 XRD, TEM, VSM 表征，对球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的磁学性能与八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的磁学性能进行了比较。

### 4.2 实验药品与实验仪器

#### 4.2.1 实验药品

表 4.1 实验所用主要药品

试剂名称	分子式	纯度	厂家
六水三氯化铁	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
三水乙酸钠	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	分析纯	山东省化工研究院
乙二醇	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	分析纯	天津市广成化学试剂有限公司
聚乙二醇	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	分析纯	日本进口

## 4.2.2 实验仪器

表 4-2 实验所用主要仪器

仪器名称	型号	生产厂家
电热恒温鼓风干燥箱	DHG 101-3A	巩义市予华仪器有限责任
电热套	ZNHW-II	河南豫华仪器有限公司
真空干燥箱	DZF-6020	巩义市英峪予华仪器厂
X 射线衍射仪	D8 ADVANCE	德国 BRUKER/AXS 公司
透射电镜	H-800	日本日立
振动样品磁强计	Model 9500	美国 LDJ 公司

## 4.3 实验步骤

在 100 mL 四口烧瓶中加入 1.38 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 3.6 g  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 1.0 g PEG-6000 和 40 mL 乙二醇后, 剧烈搅拌 0.5 h, 然后将以上混合液转移至 100 mL 反应釜中, 将反应釜放入电热恒温鼓风干燥箱中加热至 200 °C 保温 48 h, 降至室温后, 将反应釜中的黑色悬浊液转移至 250 mL 烧杯中, 磁铁吸沉后, 去上层清液后抽滤得到产物, 然后用去离子水和无水乙醇各清洗三次, 50 °C 下真空干燥 12 h, 得到样品。

4.4 球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的表征

## 4.4.1 XRD 表征

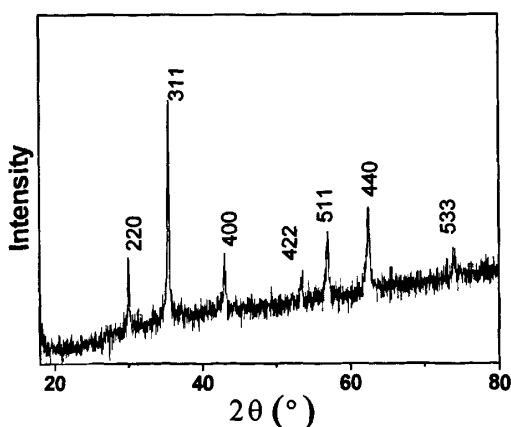
图 4.1 典型球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品的 XRD 图

图 4.1 为典型球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品的 XRD 图。XRD 分析表明, 采用该方法制备的球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒为纯相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 将制备的球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品从 X 射线衍射图上所得到的各面间距  $d$  值与标准磁铁矿  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的  $d$  值以及所对应的衍射指标列于表 4.1 中, 各实验数据与标准  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  非常接近, 表明制备的球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒为纯相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

表 4.1 球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品从 X 射线衍射图上所得到的各面间距  $d$  值与标准磁铁矿  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的  $d$  值以及所对应的衍射指标

峰号	$2\theta$ (实验)	$d$ (实验)	$d(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{\AA}$	(hkl)
1	18.319	4.85901	4.8520	(111)
2	30.065	2.96991	2.9670	(220)
3	35.422	2.53209	2.5320	(311)
4	37.021	2.42628	2.4243	(222)
5	43.076	2.09824	2.0993	(400)
6	53.412	1.71402	1.7146	(422)
7	56.934	1.61615	1.6156	(511)
8	62.196	1.48494	1.4845	(440)

#### 4.4.2 TEM 表征

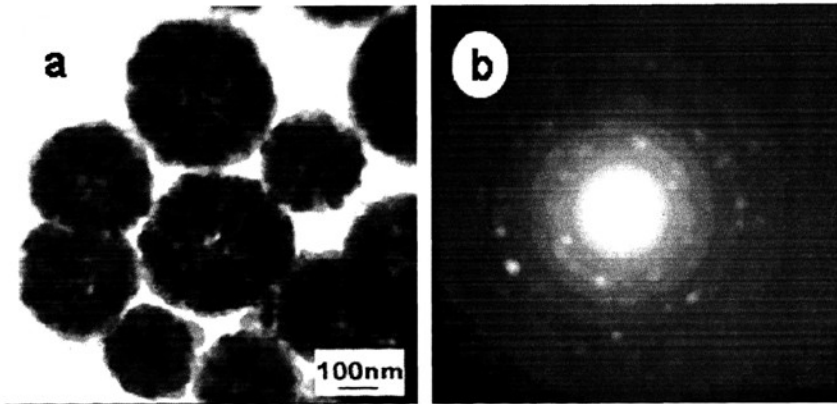


图 4.2 (a) 典型球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品的 TEM 图, (b) 典型球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的 SAED 图

图 4.2 为典型球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品的 TEM 图, 从图中可以看出, 制备的球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒尺寸为 250~330 nm, 从 SAED 图可以看出, 电子衍射斑点排列不规则, 表明制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体完美性差。

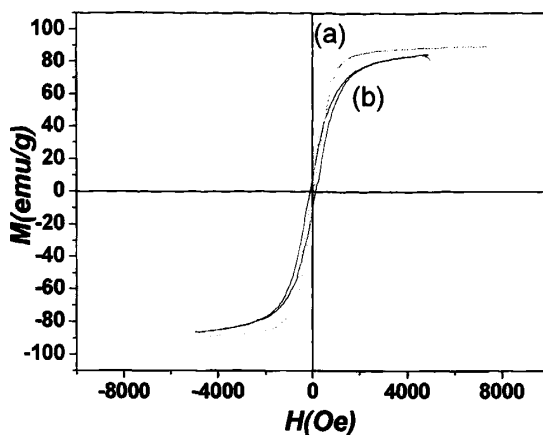
4.5 球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒与八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒磁学性能比较

图 4.3 球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒与八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的磁化曲线：(a) 球形 (b) 八面体

图 4.3 为球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒与八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的磁化曲线，从图中可以看出，球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒饱和磁化强度为  $90.3 \text{ emu/g}$ ，矫顽力为  $60 \text{ Oe}$ ，均属于块状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相应的饱和磁化强度和矫顽力范畴之内，与八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒相比，球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒有着较高的饱和磁化强度和较低的矫顽力。

## 4.6 小结

采用高温高压水热法制备了颗粒尺寸  $250\sim 330 \text{ nm}$ ，形貌为球形的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒，XRD, TEM, VSM 分析表明，制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒为纯相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒，尺寸为  $250\sim 330 \text{ nm}$ ，形貌为球形，晶体完美性差。饱和磁化强度为  $90.3 \text{ emu/g}$ ，矫顽力为  $60 \text{ Oe}$ ，与八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒相比，球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒有着较高的饱和磁化强度和较低的矫顽力。



## 结 论

1. 采用水热合成法, 低温下 (90 °C) 制备了具有八面体形貌、高磁性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  亚微米晶体。XRD, SEM, TEM, XPS, FTIR 和 VSM 表征表明: 制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  亚微米晶物相纯净、结晶性好, 颗粒尺寸在 200~300 nm, 八面体晶粒形貌规整, 颗粒表面担载具有生物相容性的 PEG-6000, 样品饱和磁化强度为 85.5 emu/g, 矫顽力为 118 Oe。并对八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的形成机理进行了探讨, 以及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒链状生长的机理参考文献进行了阐释

2. 对八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的纯度及尺寸以及形貌的影响因素, 诸如: 反应体系的 pH 值、反应温度、反应时间、NaOH 以及  $\text{KNO}_3$  滴加速率、初始 NaOH 溶液的浓度通过 XRD 以及 SEM 表征进行了分析探讨。结果如下:

(1) 反应溶液的 pH 值是影响  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶粒纯度、尺寸以及形貌的重要因素。在酸性和弱酸性条件下, 由于 pH 值较低, 反应产物大部分为  $\alpha\text{-FeOOH}$ , 少量片状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  存在。在碱性条件下, 反应能生成纯  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 但是颗粒形状不规则, 部分为类球状颗粒。强碱环境, 即 pH 值为 13 时, 反应生成了纯相的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 且形貌规整, 为八面体形貌, 且颗粒尺寸均一, 为 200~300 nm。

(2) 反应时间是影响  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒纯度、尺寸以及形貌的重要因素。在较短的时间内就能得到纯相的反尖晶石结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的粒径随处理时间的延长而逐渐长大, 且其形貌也从小尺寸时的不规则状变为了微米级规则的立方体状。

(3) NaOH 初始浓度从 0.58 mol/L 增加到 0.67 mol/L 时, 有利于八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的生成, 但是浓度过大, 得到的八面体表面有破碎痕迹, 且不规则形状颗粒明显增多。

(4) 不同的阴阳离子对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒形貌也有影响, 采用  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{KNO}_3$  制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒表面光滑, 八面体形貌规整。

3 采用高温高压水热法, 制备了形貌为球形的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒。XRD, TEM, VSM 表明颗粒尺寸为 250~330 nm, 结晶性差。饱和磁化强度为 90.3 emu/g, 矫顽力为 60 Oe, 与八面体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒相比, 球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒有着较高的饱和磁化强度和较低的矫顽力。

## 参考文献

- [1] Sun S. H., Zeng H. Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002,124(28):8204-8205
- [2] Soeya S., Hayakawa J., Takahashi H., et al. Development of half-metallic ultrathin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films for spin-transport devices[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002,80(5):823-825
- [3] Wiltshire M. C. K., Pendry J. B., Young I. R., et al Microstructured Magnetic Materials for RF Flux Guides in Magnetic[J]. *Resonance Imaging Science*, 2001,291(5505):849-851
- [4] Hyeon T., Lee S. S., Park J., Chung Y., et al. Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001,123(51):12798-12801
- [5] Abu-Reziq R., Alper H., Wang D. S., et al. Metal Supported on Dendronized Magnetic Nanoparticles: Highly Selective Hydroformylation Catalysts[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006,128(15):5279-5282
- [6] Li S., Meitzner G. D. Structure and Site Evolution of Iron Oxide Catalyst Precursors during the Fischer-Tropsch Synthesis[J]. *J. Phys. Chem.*, 2001,B105(24):5743-5750
- [7] Prakash A., McCormick A. V., Zachariah M. R. Aero-Sol-Gel Synthesis of Nanoporous Iron-Oxide Particles: A Potential Oxidizer for Nanoenergetic Materials[J]. *Chem. Mater.*, 2004.16(8):1466-1471
- [8] Hong C. Y., Wu C. C., Chiu Y. C., et al. Magnetic susceptibility reduction method for magnetically labeled immunoassay[J]. *Appl. Phys Lett.*, 2006,88(21): 212512/1-21512/3
- [9] Tartaj P., Morales M. P., Veintemillas-Verdaguer S., et al. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine[J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003,36(13):R182-R197
- [10] Hongwei G., Keming X., et al. Biofunctional magnetic nanoparticles for protein separation and pathogen detection[J]. *Chem. Commun.*, 2006 (9):941-949
- [11] Choi J. W., Ahn C. H., Bhansali S., et al. A new magnetic bead-based, filterless bio-separator with planar electromagnet surfaces for integrated bio-detection systems[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000,B68(1-3):34-39
- [12] Perez J. M., Simeone F. J., Tsourkas A., et al. Peroxidase Substrate Nanosensors for MR Imaging[J]. *Nano Lett.*, 2004,4(1):119-122

- [13] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京:科学出版社, 2001: 12-20
- [14] 张志, 崔作林. 纳米技术与纳米材料[M]. 北京:国防工业出版社, 2000: 1-12
- [15] 周树学, 武利民. 纳米材料在涂料中的应用研究[J]. 中国涂料, 2001, 3: 33-35
- [16] 王大志. 纳米材料结构特征[J]. 功能材料, 1993, 24: 30-33
- [17] Kawabata, A., Kubo R. Electronic properties of fine metallic particles.II.Plasma resonance absorption[J]. Journal of the Physical Society of Japan., 1966, 21(9): 1765-1772
- [18] Kamat P.V., Dinmity N. D. Colloidal semiconductors as photocatalysts for solar energy conversion[J]. Solar Energy, 1990,44(2):83-98
- [19] Kubo R. J. Electronic properties of metallic fine particles[J]. Phys. Soc. Jpn., 1962, 17(6):975-986
- [20] Legget A. J., Chakravarty S. Dynamics of the dissipative two-state system[J]. Rev.Mod.Phys., 1987,59(1):1-85
- [21] Linderoth S., Morup S. Ultrasmall iron particles prepared by use of sodium amalgam[J]. J. Appl. Phys., 1990,67 (9,Pt. 2A):4496-8
- [22] Yi ping L., Hadjipanayis G. C. Magnetic properties of fine cobalt particles prepared by metal atom reduction[J]. Appl. Phys.,1990,67 (9, Pt. 2A):4502-4
- [23] Halperin W. P. Quantum size effects in metal particles[J]. Rev. Mod.Phys., 1986, 58(3):533-606
- [24] 冯琳, 宋延林, 万梅香, 江雷. 磁性氧化铁纳米粒子的研究进展[J].科学通报, 2001,46(16):1321-5
- [25] Mōri N., Todo S., Takeshita N., Mori T., Aklshige Y. Metallization of magnetite at high pressures[J]. Phys B, 2002, 686:312-313
- [26] Seoighe C., Naumann J., Shvets I. V. Studies of surface structures on single crystalline magnetite (100)[J]. Surface Science, 1999,440(1-2):116-124
- [27] Grzeta B., Ristic M., Nowik I. Formation of nanocrystalline magnetite by thermal decomposition of iron choline citrate[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002,334(1-2):304-312
- [28] Wen-Xiang W., He-Quan Z., Bao-Shi D., et al. Activity and reduction behavior of fused iron catalysts containing cobalt for ammonia synthesis: a structure study[J]. Applied Catalysis, A: General, 1995,122(1):5-20
- [29] Skumryev V., Blythe H. J., et al. AC susceptibility of a magnetite crystal[J]. J Magn Magn Mater., 1999,196-197:515-517
- [30] Wibmann S., Von W. V., Litterst F. J., et al. The temperature-dependent cation distribution in magnetite[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1998,

59(3):321-330

- [31] Chin-Yih H, Jang I. J., Horng H. E., et al. Ordered structures in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  kerosene-based ferrofluids[J]. *J Appl Phys*, 1997,81(8):4275-4277
- [32] Kholam Y. B., Dhage S. R., Potdar H. S., et al. Microwave hydrothermal preparation of submicron-sized spherical magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) powders[J]. *Mater Lett*, 2002,56(4):571-577
- [33] Zhong-Xi Sun., Fen-Wei S., Willis F., et al. Surface characteristics of magnetite in aqueous suspension[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 197(1): 151-159.
- [34] Gamaliy E., Stepankova H., Englich J. NMR of Fe above the verwey transition in Al-substituted magnetite[J]. *J Magn Magn Mater*, 2002,242-245:732
- [35] Lee J., Isobe T., Senna M. Magnetic properties of ultrafine magnetite particles and their slurries prepared via in-situ precipitation[J]. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996,109:121-7
- [36] Bandow S, Kimura K, Konno K, et al. Magnetic properties of magnetite ultrafine particles prepared by W/O microemulsion method[J]. *Jpn J Appl phys*, 1987, 26(5):713-717
- [37] Hsieh C. T., Lue J. T. Anisotropy-induced quantum critical behavior of magnetite nanoparticles at low temperatures[J]. *Phys Lett A*, 2002,300(6):636-640
- [38] Sugimoto T., Matijevic E. Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1980, 74 (1):227-43
- [39] Kang Y. S., Risbud S., Rabolt J. F. Synthesis and Characterization of Nanometer - Size  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Particles [J]. *Chem. Mater*, 1996,8(9): 2209-2211
- [40] Fried T, Shemer G., Markovich, G. Ordered two-dimensional arrays of ferrite nanoparticles[J]. *Adv Mater*, 2001,13(15):1158-1161
- [41] 王全胜, 刘颖, 王建华, 张先武. 沉淀氧化法制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的影响因素研究[J]. *北京理工大学学报*, 1994,14(2): 200-205
- [42] Lee S. M., Jun Y, Cho S. N. et al. Single-crystalline star-shaped nanocrystals and their evolution: programming the geometry of nano-building blocks[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002,24(38):11244-5
- [43] Yu W.W., Falkner J. C., Yavuz C. T. et al. Synthesis of monodisperse iron oxide nanocrystals by thermal decomposition of iron carboxylate salts[J]. *Chem. Commun.*, 2004,20:2306-7
- [44] Jana N. R., Chen Y., Peng X. Size- and Shape-Controlled Magnetic (Cr, Mn, Fe,

- Co, Ni) Oxide Nanocrystals via a Simple and General Approach[J]. *Chem. Mater.*, 2004,16(20):3931-3935
- [45] Park J, Lee E., Hwang N. et al. One-nanometer-scale size-controlled synthesis of monodisperse magnetic Iron oxide nanoparticles[J]. *Angew. Chem.*, 2005,44(19): 2872-2877
- [46] Wang X., Zhuang J., Peng Q., et al. A general strategy for nanocrystal synthesis[J]. *Nature*, 2005,437(7055):121-124
- [47] 钱军民, 李旭祥, 黄海燕. 纳米材料制备技术研究进展[J]. *化工新型材料*, 2001,29(7): 1-5
- [48] Tartaj P, Serna C. J. Microemulsion-Assisted Synthesis of Tunable Superparamagnetic Composites[J]. *Chem. Mater.*, 2002,14(10):4396-4402
- [49] Lee Y., Lee J., Bae C. J., et al. Large-scale synthesis of uniform and crystalline magnetite nanoparticles using reverse micelles as nanoreactors under reflux conditions[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2005,15(3):503-509.
- [50] 杨恢东, 丁瑞钦, 王浩, 纳米材料制备技术研究方法[J]. *五邑大学学报(自然科学版)*, 1999,13(4): 17-25
- [51] Arturo M., Lopcz Q., Jose R. Magnetic iron oxide nanoparticles synthesized via microemulsions[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1992,28(5):3180-3182
- [52] Lee K. M., Sorensen C. M., Klavundc K. J. Synthesis and characterization of stable colloidal  $Fe_3O_4$  Particles in water-in-oil microemulsions[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1992,28(5):3180-3182
- [53] Zhou Z. H., Wang J., Liu X., et al. Synthesis of  $Fe_3O_4$  nanoparticles from emulsions[J]. *J Mater Chem*, 2001,11:1704-1709
- [54] 陈辉. 高温分解法合成 $Fe_3O_4$ 磁性纳米微粒[J]. *河南化工*, 2004,2: 11-12
- [55] Wen-Jiung L., Tsang-Tse F. The effect of the molar ratio of barium ferrite using a citrate process [J]. *Journal of Materials Science*, 1995,30(17):4349-4354
- [56] 王群. 用 sol-gol 方法制备半金属磁性材料  $Fe_3O_4$  纳米薄膜及其物性研究[D]. 上海:中国科学院上海硅酸盐研究所,2001
- [57] 毛昌辉. 高能机械研磨合成尖晶石型  $ZnFe_2O_4$ ; 铁氧体的研究粉末[J]. *冶金工业*, 1999,6:13
- [58] Qian Y. T., Xie Y., He C., et al. Hydrothermal Preparation and characterization of ultrafine magnetite powders[J]. *Mater Res Bull*, 1994,29(9):953-7
- [59] Li Y., Liao H., Qian Y. Hydrothermal synthesis of ultrafine  $\alpha-Fe_2O_3$  and  $Fe_3O_4$  powders[J]. *Mater Res Bull*, 1998,33(6):841-844
- [60] 傅中, 郝学士, 吴正翠. 相转变-微波法制备均分散  $\alpha-Fe_2O_3$  胶体粒子[J]. *化*

- 学物理学报, 1999,12: 219-223
- [61] Kaito C., Shiba N., Sakagami A., et al. Novel method for producing ultrafine oxide grains from metallic particles[J]. Japanese Journal of applied physics, 1996,35 (9A):4736-4737
- [62] Vijayakumar R., Kolytin Y., Felner I., et al. Sonochemical synthesis and characterization of pure nanometer-sized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles[J]. Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, 2000,A286(1):101-105
- [63] 杨玉玲, 孙凤久, 齐小龙等. 改进型  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁流体的研制及带膜磁畴观察[J]. 金属学报, 2001,37(9): 1005-1008
- [64] 刘湘涟, 何火生.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米级超微粉末的制备方法[J]. 湖南冶金, 1996,4:6-8、20
- [65] Vuzmakov V. M., Pshenichnikov A. F. On the structure of microaggregates in magnetite colloids[J]. J Colloid Interface Sci, 1996, 182(1):63-70
- [66] Kammel M., Wiedenmann A., Hoell A. Nuclear and magnetic nanostructure of Magnetite ferrofluids studied by SANSPOLE[J]. J Magn Magn Mater, 2002,252 (1-3):89-91
- [67] Pant R. P., Kandpal H. C., Suri D. K. Anomalous enhancement in the optical scattered radiation in magnetite base ferrofluid[J]. J Magn Magn Mater, 2002, 252(1-3):107-110
- [68] Soszka W., Kim-Ngan N-T H, Sitko D., et al. Ion scattering from the single-Crystal magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  under the Verwey transition[J]. Vacuum, 1999,54:83
- [69] Zhang C. L., Liu Z. Q., Wu T. H., et al. Complete reduction of carbon dioxide to carbon and indirect conversion to  $\text{O}_2$  using cation-excess magnetite[J]. Mater Chem Phys, 1996,44(2):194-198.
- [70] Bittler K, Ostertag W. Developments in inorganic pigments[J]. Angew Chem, 1980, 92(3):187-94
- [71] Domingo C., Rodriguez-Clemente R., Blesa M. Morphological properties of  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtained by oxidation of aqueous  $\text{Fe}(\text{II})$  solutions [J]. J Colloid Interface Sci, 1994,165(1):244-52.
- [72] Diamandescu L., Mihaila-Tarabasanu D., Teodorescu V. et al. Hydrothermal synthesis and structural characterization of some substituted magnetites. Materials Letters[J]. 1998,37(6):340-348
- [73] Tartaj J., Fernandez J. F., Villafuerte-Castrejon M. E. Preparation of  $\text{PbTiO}_3$  by seeding-assisted chemical sol-gel[J]. Materials Research Bulletin, (2001),

- 36(3-4):479-486
- [74] Guskos N., Papadopoulos G. J., Likodimos V., et al. Photoacoustic, EPR and electrical conductivity investigations of three synthetic mineral pigments: hematite, goethite and magnetite[J]. *Mater Res Bull*, 2002,37(6):1051-1061
- [75] Stoyanov P., Gottschalk A., Lind D. M. Study of the magnetic and magneto-optical Properties of [110]-oriented  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO}$  superlattices[J]. *J Appl Phys*, 1997, 81 (8, Pt. 2B):5010-5012
- [76] Denizot B., Tanguy G., Hindre F., et al. Phosphorylcholine coating of ironoxide nanoparticles[J]. *J Colloid interface Sci*, 1999,209(1):66-71
- [77] Davies J. M., Taylor J. I., Sachsinger N., et al. Isolation of plasmid DNA using Magnetite as a solid-phase adsorbent[J]. *Anal Biochem*, 1998,262(1):92-94
- [78] Wu N. L. Nanocrystalline oxide supercapacitors[J]. *Mater Chem Phys*, 2002, 75(1-3):6-11
- [79] Wu N. L., Wang S. Y., Han C. Y., et al. Electrochemical capacitor of magnetite in Aqueous electrolytes[J]. *J Power Sources*, 2003,113(1):173-178
- [80] Jun-Wu Z., Wei-Guang Z., Heng-Zhi W, et al. Synthesis and properties of shape-controlled CuO nanocrystals[J]. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, 2004,20(7):863~867
- [81] Jie M., Chun-Zhong L, Xue-Hua C., et al. Effects of  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  on morphology of calcium carbonate nanoparticles synthesized by liquid carbonization methods[J]. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, 2005,21(10):1465-1470
- [82] Guo-Zhu S., Zheng X., Ying-Jie Z. Preparation and characterization of different morphological ZnO nanoparticles via sonochemical method[J]. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, 2005, 21(6):893-896
- [83] Shi-Yun AI, Li-Tong J., Jie Z., et al. Preparation and photocatalytic property of ZnO nanorods with uniform morphology. [J] *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, 2005,21(2):270-272
- [84] Yong L., Yao X., Jun-Ping L., et al. Facile synthesis of CdSe nanomaterials with tunable morphologies and structures[J]. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, 2005,63(21):2017-2020
- [85] Leslie P. D. L., Rieke R. D. Magnetic Properties of Nanostructured Materials [J]. *Chem. Mater*, 1996,8(8):1770-1783
- [86] Xian-Ming L., Shao-Yun F., Hong-Mei X., Fabrication of octahedral magnetite microcrystals[J]. *Mater. Lett.*, 2006,60(24):2979-2983
- [87] Geng B. Y., Ma J. Z., You J. H. Controllable Synthesis of Single-Crystalline  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

- Polyhedra Possessing the Active Basal Facets[J]. *Cryst. Growth Des*, 2008, 8 (5):1443-1447.
- [88] Yamashita T., Hayes P. Analysis of XPS spectra of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in oxide materials[J]. *Applied Surface Science*, 2008,254(8):2441-2449
- [89] Temesghen W., Sherwood P. M. A. Analytical utility of valence band X-ray photoelectron spectroscopy of iron and its oxides, with spectral interpretation by cluster and band structure calculations[J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002,373 (7):601-608
- [90] Gao Y., Chambers S. A. Heteroepitaxial growth of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films by oxygen-plasma-assisted molecular beam epitaxy[J]. *J. Cryst. Growth*, 1997,174(1-4):446-454
- [91] Fujii T., De G. F. M. F., Sawatzky G. A. In situ XPS analysis of various iron oxide films grown by NO<sub>2</sub>-assisted molecular-beam epitaxy[J]. *Phys. Rev. B.*, 1999, 59(4):3195-3202
- [92] Sharma S., Johnson R. W., Desai T. A. XPS and AFM analysis of antifouling PEG interfaces for microfabricated silicon biosensors[J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2004, 20(2):227-239
- [93] Tao K., Dou H. J., Sun K. Facile Interfacial Coprecipitation To Fabricate Hydrophilic Amine-Capped Magnetite Nanoparticles[J]. *Chem. Mater.*, 2006,18(22):5273-5278
- [94] Xu F., Xie Y., Zhang X., Wu C. Z., et al. From polymer-metal complex framework to 3D architectures: growth, characterization and formation mechanism of micrometer-sized  $\alpha$ -NiS[J]. *New J. Chem.*, 2003,27(9):1331-1335
- [95] Andrés V. M., Costo R., Roca A. G., et al. Uniform and water stable magnetite nanoparticles with diameters around the monodomain-multidomain limit[J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008,41(13):134003/1-134003/10.
- [96] Chinnasamy C. N., Senoue M., Jeyadevan B., et al. Synthesis of size-controlled cobalt ferrite particles with high coercivity and squareness ratio[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2003,263(1):80-83
- [97] Cao X Z, Song T Y and Wang X Q (Ed.). *Inorganic Chemistry Appendix* (Beijing: High Education Press) 1998
- [98] Wang J., Deng T., Dai Y. Study on the processes and mechanism of the formation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> at low temperature[J]. *J. Alloys Compd.*, 2005,390(1-2):127-132
- [99] Burda C., Chen X. B., Narayanan R. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes[J]. *Chem. Rev.*, 2005,105(4):1025-1102



- [100] Abu-Much R., Meridor U., Frydman A., et al. Formation of a Three-Dimensional Microstructure of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Poly(vinyl alcohol) Composite by Evaporating the Hydrosol under a Magnetic Field[J]. *J. Phys. Chem. B.*, 2006,110(16):8194-8203
- [101] Wu M. Z., Xiong Y., Jia Y. S., et al. Magnetic field-assisted hydrothermal growth of chain-like nanostructure of magnetite[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, 401 (4-6):374-379
- [102] Zhang H., Wang D. Y. Controlling the growth of charged-nanoparticle chains through interparticle electrostatic repulsion[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008,47(21):3984-3987
- [103] Fried T., Shemer G., Markovich G. Ordered two-dimensional arrays of ferrite nanoparticles[J]. *Adv. Mater.*, 2001,13(15):1158-1161
- [104] Chen M. S., Shen Z. X., Liu X. Y., et al. Raman and magnetization studies of barium ferrite powder prepared by water-in-oil microemulsion[J]. *J. Mater. Res.*, 2000,15(2):483-487
- [105] Yu D., Sun X. Q., Zou J. W., et al. Oriented Assembly of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles into Monodisperse Hollow Single-Crystal Microspheres[J]. *J. Phys. Chem. B.*, 2006,110(43):21667-21671
- [106] Lumpkin G. R. Crystal chemistry and durability of the spinel structure type in Natural systems[J]. *Prog Nucl Energy*, 2001,38(3-4):447-454
- [107] Sun Z. X., Su F W., Forsling W. Surface characteristics of Magnetite in aqueous suspension[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1998,197(1):151-159
- [108] Bandow S., Kimura K., Kon-no K., et al. Magnetic properties of magnetite Ultrafine particles prepared by W/O microemulsion method[J]. *Jpn J Appl Phys* 1987,26(5):713-17
- [109] Chen D., Xu R. Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  powders[J]. *Mater Res Bull*, 1998,33(7):1015-1021
- [110] 王世敏, 许祖勋, 傅晶. 纳米材料制备技术. 北京:化学工业出版社,2001

## 致 谢

这篇论文是在盖利刚副教授和马万勇教授的精心指导下完成的。两位老师渊博的学术知识、敏锐的科学思维、严谨的治学态度和中肯的教诲都使我受益匪浅，他们强烈的责任心、对事业不懈的追求精神以及言传身教、身体力行的作风将永远是我学习的楷模。

特别感谢盖老师，在这三年时间里，盖老师不仅传授了我做学问的方法，更常常教诲我做人的道理，这使我受益终生。

感谢样品测试过程中给予我帮助的所有老师及同学。

向所有关心和帮助过我的老师表达深深的谢意,尤其感谢周建华老师，周老师渊博的学术知识，宽广的胸襟让我受益匪浅，特别感谢周老师在学习生活方面给予我提供的帮助。

感谢化工学院同学在学习、生活中给予的热情帮助，尤其感谢室友路川与李飞同学。

最后，还要感谢我的家人，在我多年求学路上给予的精神上的鼓励和物质上的帮助，是他们的爱给了我信心和力量。

## 攻读硕士期间取得的科研成果

### 攻读硕士期间所发表的论文

Wei Zhang, Ligang Gai et al, Low temperature hydrothermal synthesis of octahedral Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microcrystals, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **41** (2008) 225001

### 攻读硕士期间所获得奖项

1. 2008年12月被评为优秀研究生，获一等奖学金
2. 2008年12月获得第四届研究生创新论坛二等奖
3. 2009年3月获得研究生优秀科技创新成果奖三等奖