

# 化学诱导相变法制备 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁性纳米微粒的尺寸研究<sup>①</sup>

毛 红, 陈龙龙, 李 建

西南大学 物理学院, 重庆 400715

**摘要:** 分别采用 FeCl<sub>2</sub> 溶液和 FeCl<sub>2</sub>/NaOH 溶液作为处理液, 通过化学诱导相变法制备了  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁性纳米微粒。利用透射电子显微镜(TEM)、振动样品磁强计(VSM)、高分辨电子显微镜(HRTEM)和 X 射线衍射仪(XRD)对所制备纳米微粒的形貌、磁化性质、晶体结构进行表征与分析。结果表明, 所制备的  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米微粒基本为球形微粒; 由 TEM 确定的物理粒径大于由 VSM 测量确定的磁性粒径和由 XRD 确定的晶体粒径; 且经添加的 NaOH 处理制备的  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁性纳米微粒的粒径增大, 磁性增强。实验结果还表明, 具有对数正态分布尺寸的纳米晶体系, 由 Scherrer 公式计算得到的晶体粒径对应体系的中值粒径而不是平均粒径。

**关 键 词:**  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米微粒; 物理粒径; 磁性粒径; 晶体粒径

中图分类号: O482.54; TM271

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2016)01-0126-07

三维尺度均小于 100 nm 的磁性纳米微粒是一种重要的人造纳米结构材料。对于以尺度为特征的纳米微粒, 其物理、化学性质与形态、尺寸紧密相关<sup>[1]</sup>。球形磁性纳米微粒的尺寸包括物理粒径、磁性粒径和晶体粒径, 分别对应着不同性质的尺寸特点。物理粒径是纳米微粒的“外观”尺寸, 通常由透射电镜观察经统计分析确定<sup>[2]</sup>, 是合成由磁性纳米微粒构成的悬浮体(磁性液体)的重要参数<sup>[3]</sup>; 磁性粒径是指磁性纳米微粒的有效磁性部分的尺寸, 可由室温测量的磁化曲线导出<sup>[4-5]</sup>; 晶体粒径是构成纳米微粒的晶粒尺寸, 表征了纳米微粒的结晶性质, 可采用 X 射线衍射确定<sup>[6]</sup>。纳米微粒通常具有不同于内部晶粒的表面异质层, 以致纳米微粒的晶粒粒径小于其物理粒径。此外, 磁性纳米微粒由于界面自旋钉扎和表层自旋无序, 因而有效磁性粒径小于晶粒粒径。

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米微粒的是重要的磁性纳米微粒, 其研究有助于对磁性材料减小尺寸时的磁有序现象的基础方面研究并可能导致新的技术应用<sup>[7]</sup>。本研究组提出的共沉淀-化学诱导相变法<sup>[8-9]</sup>作为制备  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米微粒的新方法, 具有步骤简单、操作方便和节约成本等特点。制备出的纳米微粒已应用于磁性液体<sup>[10]</sup>、纳米颗粒模拟酶<sup>[11]</sup>以及纳米颗粒功能膜<sup>[12]</sup>等研究中。在本工作中, 对由单一 FeCl<sub>2</sub> 溶液处理制备的微粒和由 FeCl<sub>2</sub>/NaOH 溶液制备的微粒进行了尺寸研究, 揭示了由化学诱导相变法制备  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁性纳米微粒的方法中, 附加 NaOH 对于微粒尺寸的调变效应, 并由此解释了不同处理液所制备的纳米微粒的磁化强度差异。

## 1 实 验

### 1.1 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米微粒的制备

本文采用本研究室提出的化学诱导相变法制备  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁性纳米微粒, 该方法分为前驱体(FeOOH/

① 收稿日期: 2014-09-09

基金项目: 国家自然科学基金(11074205)。

作者简介: 毛 红(1989-), 女, 四川绵阳人, 硕士研究生, 主要从事磁性纳米微粒与磁性液体的制备及物理性质研究。

通信作者: 李 建, 教授。

$Mg(OH)_2$ 合成和化学诱导相变处理两部分.

### 1.1.1 前驱体合成

将  $FeCl_3$  水溶液(40 mL, 1 mol/L),  $Mg(NO_3)_2$  水溶液(10 mL, 2 mol/L, 加入 0.05 mol HCl)与  $NaOH$  水溶液(500 mL, 0.7 mol/L)混合得到混合溶液. 将混合液在电炉上加热至沸腾, 此过程中使用搅拌机持续搅拌(450 r/min)以使反应均匀. 沸腾 5 min 后停止加热, 自然冷却至红褐色沉淀(前驱体)完全析出. 将沉淀物与清洗液(0.01 mol/L 的  $HNO_3$  溶液)按体积比 1:5 进行混合, 经充分搅拌后, 在离心机上分离进行清洗. 多次清洗, 直至上部清液的 pH 值为 7~8.

### 1.1.2 化学诱导相变处理

前驱体加入到 400 mL, 0.25 mol/L 的  $FeCl_2$  处理溶液中, 将混合溶液加热至沸腾, 并不断搅拌. 保持沸腾 30 min 后, 自然冷却至沉淀完全析出. 经脱水、干燥、研磨后得到磁性纳米微粒, 标记为样品 1.

为研究  $NaOH$  的调变效应, 在处理前驱体时, 保持前驱体在  $FeCl_2$  溶液中沸腾 20 min 后, 加入 20 mL, 0.7 mol/L 的  $NaOH$  溶液. 继续沸腾 10 min 后, 自然冷却析出沉淀. 经脱水、干燥、研磨后得到附加  $NaOH$  处理制得的磁性纳米微粒, 标记为样品 2.

## 1.2 表征

所制备的产物分别采用透射电子显微镜(TEM)进行了形态观察和物理尺寸分析. 采用振动样品磁强计(VSM)测量了磁化曲线, 并根据磁化曲线进行了磁性粒径分析. 采用高分辨透射电镜(HRTEM)确定微粒的结晶程度, 并通过 X 射线衍射仪(XRD)进行了晶体结构和晶粒尺寸分析.

## 2 实验结果与分析

### 2.1 微粒形态与物理粒径

图 1 为样品 1,2 的典型透射电子显微镜(TEM)照片, 从照片可以看出, 两种微粒均近似球形, 样品 1 分散较好, 样品 2 出现部分团聚现象, 且样品 2 微粒比样品 1 微粒粒径大. 对两种微粒的 TEM 照片进行了粒径测量. 测量间隔为对数等间距, 即:  $d\ln x = \ln x_2 - \ln x_1 = \ln \sqrt{2}$ . 实测数据见表 1-2, 其对数粒径分布直方图见图 2. 显然微粒粒径  $x$  分布符合对数正态分布<sup>[13]</sup>:

$$f(\ln x) = \frac{d\varphi}{d\ln x} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g} \exp\left[-\frac{(\ln x - \ln x_g)^2}{2\ln^2 \sigma_g}\right] \quad (1)$$

其中:  $x_g$  为中值粒径(微粒粒径的最可几值),  $\sigma_g$  为几何标准偏差<sup>[2]</sup>.  $\ln \sigma_g$  常用  $\sigma$  表示, 称之为标准偏差.  $x_g$  和  $\ln \sigma_g$  的表达式分别为:

$$x_g = \sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \cdots x_n} = \left( \prod x^{d\varphi} \right)^{1/\sum d\varphi} \quad (2)$$

$$\ln \sigma_g = \sqrt{\langle \ln^2 x \rangle - \langle \ln x \rangle^2} = \left[ \frac{\sum \ln^2 x d\varphi}{\sum d\varphi} - \ln^2 x_g \right]^{1/2} \quad (3)$$

式中  $x$  为测量的间隔中值. 根据(2),(3)式, 由表 1 数据可得到样品 1 的  $x_g = 10.24 \text{ nm}$ ,  $\ln \sigma_g = 0.36$ ; 由表 2 数据可得到样品 2 的  $x_g = 11.58 \text{ nm}$ ,  $\ln \sigma_g = 0.30$ .

表 1 样品 1 的粒径分布测量数据

序号	测量间隔限		间隔中值		间隔内粒子数	粒子频率	相对频率
	$x_1/\text{nm}$	$x_2/\text{nm}$	$x/\text{nm}$	$\ln x$			
1	3.80	5.37	4.587	1.523	33	0.029 7	0.085 7
2	5.37	7.59	6.484	1.869	205	0.184 2	0.531 5
3	7.59	10.74	9.168	2.216	417	0.374 6	1.080 9
4	10.74	15.19	12.963	2.562	303	0.272 2	0.785 4
5	15.19	21.48	18.334	2.909	144	0.129 4	0.373 4
6	21.48	30.37	25.926	3.255	11	0.009 9	0.028 6
$\Sigma$					1 113	1.000 0	

表 2 样品 2 的粒径分布测量数据

序号	测量间隔限		间隔中值	ln x	dN	粒子频率	相对频率
	$x_1$ /nm	$x_2$ /nm					
1	4.08	5.77	4.925	1.594	9	0.005 9	0.017 0
2	5.77	8.16	6.964	1.941	155	0.102 9	0.297 0
3	8.16	11.54	9.849	2.287	638	0.423 4	1.221 7
4	11.54	16.32	13.929	2.634	541	0.359 0	1.035 9
5	16.32	23.08	19.698	2.981	156	0.103 5	0.298 6
6	23.08	32.64	27.858	3.327	8	0.005 3	0.015 3
$\Sigma$					1 507	1.000 0	

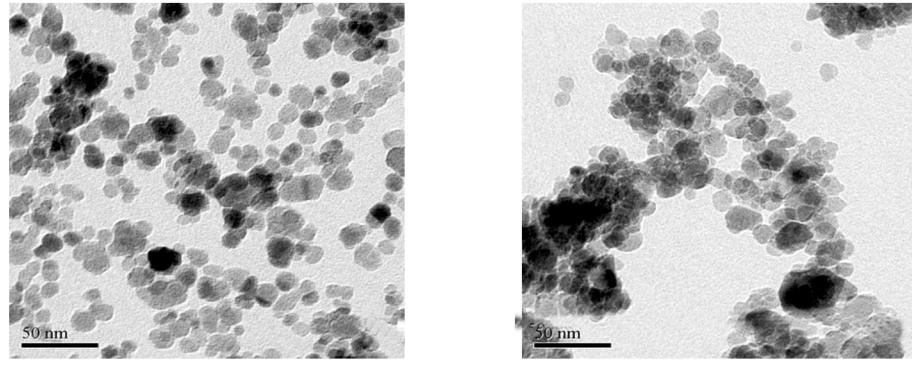


图 1 微粒的 TEM 图像

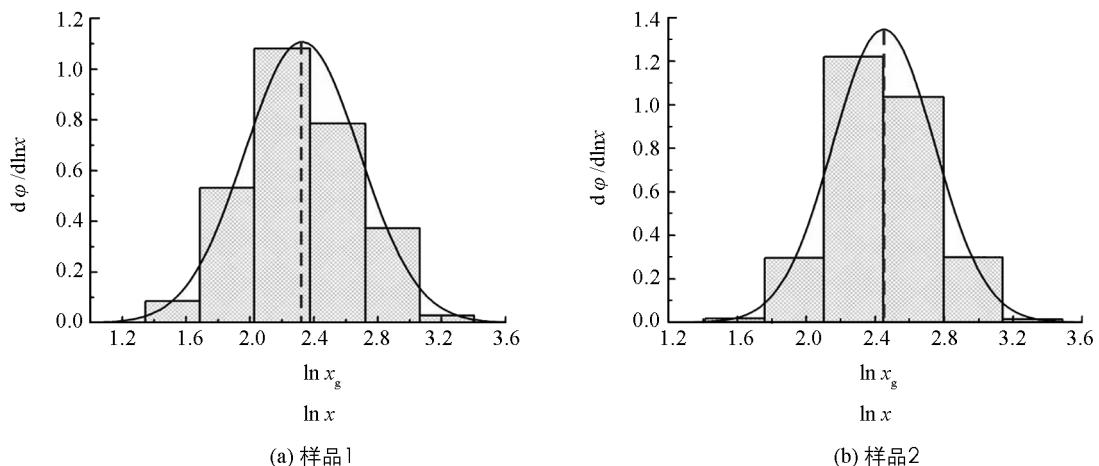


图 2 纳米微粒粒径分布直方图与粒径分布理论曲线

## 2.2 磁化性质与磁性粒径

通过 VSM 测得的室温比磁化曲线见图 3. 由低场下的比磁化曲线(图 3 插图), 可得样品 1,2 的初始比磁化率  $\kappa = d\sigma/dH|_{H \rightarrow 0}$  分别为  $2.36 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$  和  $3.18 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ .

当磁性纳米微粒在高场区趋于饱和时, 其比磁化强度可表示为<sup>[14]</sup>

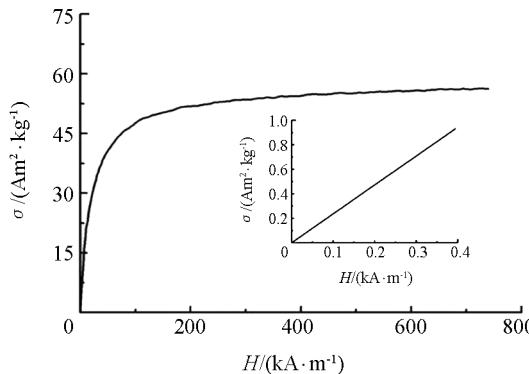
$$\sigma_{(H)} = \sigma_s (1 - a/H) \quad (4)$$

式中:  $\sigma_s$  为比饱和磁化强度,  $a$  为与物质构成有关的常数. 由(4)式可知, 磁性纳米微粒趋饱和磁化强度  $\sigma(H)$  与  $1/H$  呈线性关系. 根据高场下( $H \geq 677 \text{ kA/m}$ )可得  $\sigma \sim 1/H$  关系见图 4, 由实验测得的数据点可得到线性方程:

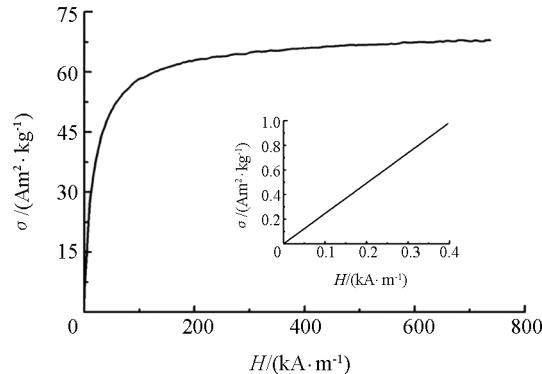
$$\sigma_{(H)} = b \cdot 1/H + \sigma_{\infty} \quad (5)$$

式中  $b$  为高场区的  $\sim 1/H$  直线的斜率. 样品 1,2 直线斜率  $b$  分别为  $-1.13 \times 10^6 \text{ A}^2 \cdot \text{m/kg}$  和  $-2.37 \times$

$10^6 \text{ A}^2 \cdot \text{m/kg}$ , 为由高场区的  $\sim 1/H$  外推至  $1/H=0$  ( $H \rightarrow \infty$ ) 得到的磁化强度, 即比饱和磁化强度  $\sigma_s$ . 由此可得到样品 1, 2 的比饱和磁化强度  $\sigma_s$  分别为  $57.69 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$  和  $71.12 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ .

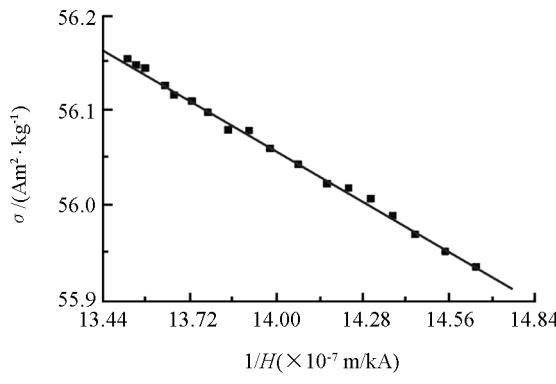


(a) 样品1

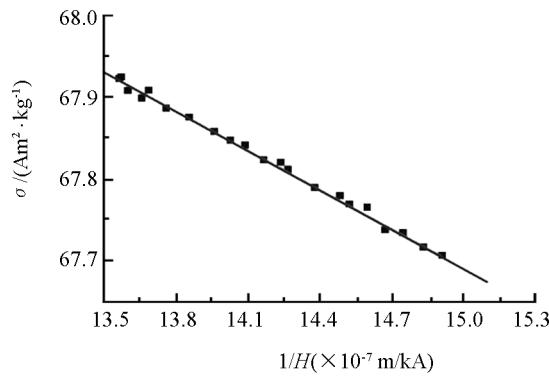


(b) 样品2

图3 样品1,2的室温比磁化曲线. 插图为低场下的比磁化曲线



(a) 样品1



(b) 样品2

图4 样品1,2在高场( $H \geq 677 \text{ kA/m}$ )的  $\sigma \sim 1/H$  关系图

无相互作用的磁性纳米微粒体系, 若其粒径分布为对数正态分布, 则由实测磁化曲线结果可直接得到磁性中值粒径  $x_m$  和标准偏差  $\ln\sigma_m$ <sup>[4]</sup>

$$x_m = \left[ \frac{18\kappa T}{\pi\mu_0 M_s} \sqrt{\frac{\chi_i}{3M_s} \frac{1}{H_0}} \right]^{1/3} \quad (6)$$

$$\ln\sigma_m = \frac{1}{3} \left[ \ln \left( 3\chi_i / \left( M_s \cdot \frac{1}{H_0} \right) \right) \right]^{1/2} \quad (7)$$

式中:  $M_s (= \sigma_s \cdot \rho)$  为饱和磁化强度,  $\chi_i (= \kappa \cdot \rho)$  为初始磁化率,  $1/H_0$  为高场区的  $\sigma \sim 1/H$  曲线在  $1/H$  轴的截距. 由(5)式可得到实测的样品 1, 2 的  $1/H_0$  分别为  $5.1 \times 10^{-2} \text{ m/kA}$  和  $3.0 \times 10^{-2} \text{ m/kA}$ . 取微粒的密度近似为  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的密度 ( $\rho = 4.89 \text{ g/cm}^3$ ), 由公式(6)和(7)可得到样品 1 的  $x_m$  为  $12.12 \text{ nm}$ ,  $\ln\sigma_m$  为  $0.31$ ; 样品 2 的  $x_m$  为  $10.04 \text{ nm}$ ,  $\ln\sigma_m$  为  $0.37$ .

磁性纳米微粒体系通常存在磁相互作用以致微粒形成团聚体. 这种微粒团聚体如同大微粒更易趋于场方向, 以致在低场下, 具有相互作用微粒体系的初始磁化率大于无相互作用微粒体系的初始磁化率; 在高场下, 微粒磁矩均趋于场方向, 以致微粒体系的趋饱和磁化过程与磁相互作用无关<sup>[15]</sup>. 因此, 由于团聚作用将引起初始磁化率的变化, 而由高场下导出的饱和磁化强度不受磁相互作用影响, 所以经实测磁化曲线结果由(6)式和(7)式计算得到的  $x_m$  和  $\ln\sigma_m$  可能有较大误差. 对于粒径具有对数正态分布的磁性球形纳米微粒, 忽略磁相互作用的单微粒体系(微粒间无相互作用体系)的磁化曲线的理论表达式<sup>[5]</sup>为

$$M(H) = M_s \int_0^\infty L(\alpha) f(\ln x) d\ln x \quad (8)$$

式中  $L(\alpha) = \coth \alpha - 1/\alpha$  是 Langevin 函数,  $\alpha = \mu_0 \pi x^3 M_s H / 6k_B T$ ,  $\mu_0$  为真空磁导率,  $k_B$  为 Boltzman 常数,  $T$  为绝对温度.  $f(\ln x)$  是由(1)式表示微粒粒径的对数正态分布函数. 因为在高场区的趋饱和过程与磁相互作用无关, 所以选择室温( $T = 300$  K)下的实测磁化曲线的高场区  $M \sim H$  关系为渐近限定条件, 通过  $x_g$ ,  $\ln \sigma_g$  数字拟合可得理论磁化曲线, 其拟合值  $x_g$  和  $\ln \sigma_g$  即为排除相互作用影响的实际磁性中值粒径  $x_m$  和标准偏差  $\ln \sigma_m$ . 图 5 为两个样品的实验及理论拟合的结果, 图中样品 1 的  $x_m$  和  $\ln \sigma_m$  的拟合值为 9.70 nm 和 0.36; 样品 2 的  $x_m$  和  $\ln \sigma_m$  的拟合值为 10.20 nm 和 0.45. 从图 5 可看出, 在低场区实测磁化强度高于理论曲线, 表明微粒之间存在磁相互作用<sup>[15]</sup>.

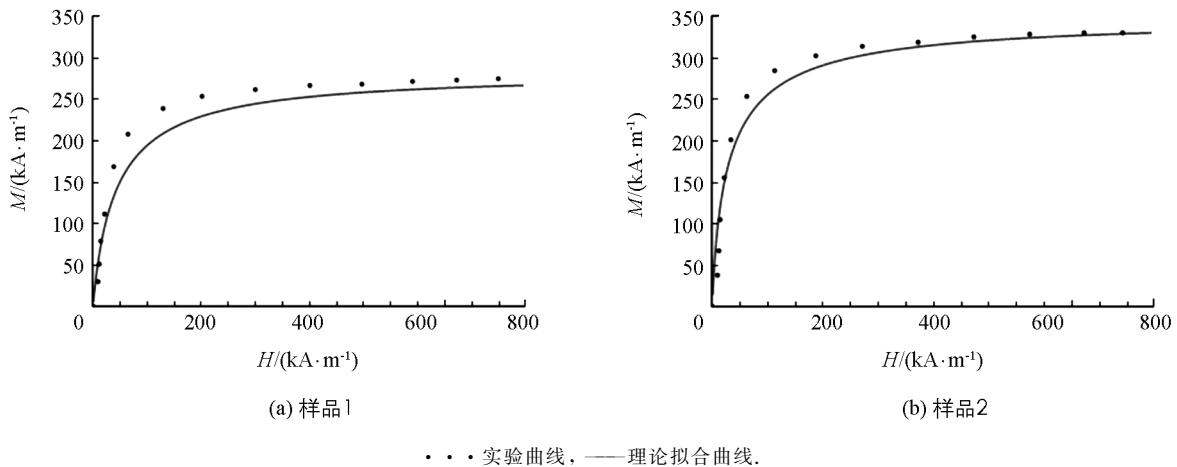


图 5 样品 1 和 2 的实验与理论拟合磁化曲线

### 2.3 晶体学结构与晶体粒径

图 6 为样品 2 的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片, 可见纳米微粒是具有包裹层的单晶颗粒. 图 7 为样品 1,2 的 XRD 衍射谱. 从图 7 中可以看出, 样品 1,2 的衍射谱无明显差别. 经分析, 两个样品的主要构成均为  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 对于铁氧体纳米微粒, 可通过(311)晶面衍射峰的半高宽由 Scherrer 公式<sup>[6]</sup>计算得到晶体尺寸  $d_c$ :

$$d_c = k\lambda / \beta \cos\theta \quad (9)$$

其中:  $k$  为峰形因子, 一般可取 0.89;  $\lambda$  为 X 射线波长(实验用 Cu 靶, 其波长  $\lambda = 0.15406$  nm);  $\beta$  为(311)晶面衍射峰的半高宽;  $\theta$  为(311)晶面的 Bragg 衍射角. 由 XRD 衍谱, 可得样品 1,2 的(311)晶面衍射峰的半高宽  $\beta$  分别为  $0.83^\circ$  和  $0.76^\circ$ . 于是由(9)式可计算得到样品 1,2 的晶体粒径, 其值列于表 3 中.

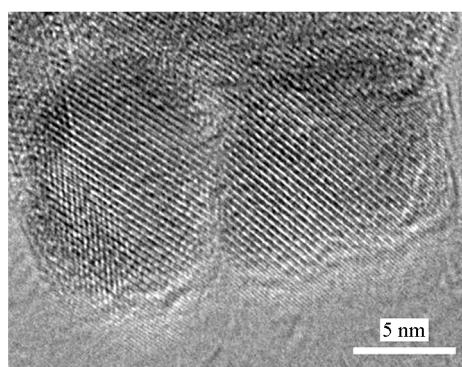


图 6 样品 2 的 HRTEM 图像

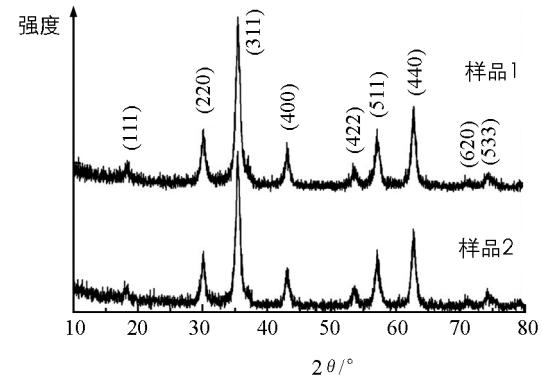


图 7 样品 1,2 的 XRD 衍射谱

### 3 讨 论

对于粒径(物理粒径和磁性粒径)呈对数正态分布  $f(\ln x)$  的微粒体系, 其平均值  $d$  为

$$d = \int_0^\infty x f(\ln x) d\ln x \quad (10)$$

由粒径分布参数——中值粒径( $x_g$  和  $x_m$ )与分布偏差( $\ln\sigma_g$  和  $\ln\sigma_m$ )，通过公式(10)可计算得到两个样品物理平均粒径  $d_a$  和磁性平均粒径  $d_m$ ，其值列于表 3 中。为了便于比较，各样品的中值粒径  $x_g$  和  $x_m$  也列于表 3 中。

表 3 微粒的物理平均粒径  $d_a$ 、磁性平均粒径  $d_m$  以及对应的中值粒径  $x_g$ 、 $x_m$  和晶粒粒径  $d_c$

样品编号	$d_a/x_g$	$d_{m1}/x_{m1}$	$d_{m2}/x_{m2}$	$d_c$	nm
样品 1	10.93/10.24	12.72/12.12	10.35/9.70	9.94	
样品 2	12.11/11.58	10.76/10.04	11.29/10.20	10.86	

注:  $d_{m1}$  为由实验测得的磁化曲线得出的  $\chi_i$ 、 $M_s$  进行计算得到的结果;  $d_{m2}$  为由无相互作用理论拟合导出的结果。

从表 3 结果可见，样品 1 由磁化曲线参数  $\chi_i$ 、 $M_s$  得到的磁性平均粒径  $d_{m1}$  大于物理平均粒径  $d_a$ 。这个结果显然不正确。因此，对于具有相互作用的磁性纳米微粒体系(包括磁性纳米微粒粉体、磁性纳米微粒悬浮液(磁性液体)等)不能由磁化曲线参数通过公式(6)、(7)直接导出微粒的磁性粒径参数。

表 3 结果表明，对于同一样品微粒，其晶体粒径  $d_c$  和磁性粒径  $d_{m2}$  均小于物理粒径，说明纳米微粒表层结构为非结晶或结晶性不好的磁性死层，这与 HRTEM 图中呈现的包裹层结构一致。表 3 结果还表明，其晶体粒径  $d_c$  小于磁性平均粒径  $d_{m2}$ ，大于磁性中值粒径  $x_{m2}$ 。因为磁性粒径显然不应大于晶体粒径，所以通过此结果可以推知：对于具有对数正态分布的纳米晶粒体系，通过 Scherrer 公式计算得到的晶体粒径并非对应平均粒径<sup>[6]</sup>，而是对应微粒的中值粒径，即最可几粒径。换言之，具有对数正态分布的纳米晶粒体系，XRD 衍射线的宽化程度由中值粒径即最可几粒径的晶粒所决定。

表 3 的实验结果还显示，样品 2 的物理平均粒径  $d_a$ 、磁性平均粒径  $d_{m2}$  和晶体粒径  $d_c$  均大于样品 1 的相应粒径。这个结果表明，由  $\text{FeCl}_2$  处理经化学诱导相变制备  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米微粒时，加入  $\text{NaOH}$  于处理液中，可使  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶粒长大，以致其物理尺寸、磁性尺寸都变大。磁性纳米微粒的表面通常为对磁化强度无贡献的“磁性死层”，因而具有相同化学组成的磁性纳米微粒，粒径较小的微粒由于具有更大的比表面(单位体积的表面)，所以粒径较小的磁性纳米微粒其磁化强度也较弱。这与样品 2 的磁化强度大于样品 1 的磁化强度的实验结果吻合。

## 4 结 论

- 1) 由化学诱导相变法制备的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁性纳米微粒的形态基本为球形，微粒粒径呈对数正态分布；
- 2) 粒径为对数正态分布具有磁相互作用的磁性纳米微粒体系，其有效磁性中值粒径和分布偏差可由数字拟合导出；
- 3) 粒径具有对数正态分布的纳米晶粒体系，由 Scherrer 公式计算得到的晶粒尺寸为中值粒径而非平均粒径；
- 4) 在由  $\text{FeCl}_2$  溶液处理经化学诱导相变制备  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁性纳米微粒过程中， $\text{NaOH}$  的加入可促进  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶粒长大，以致微粒物理尺寸和有效磁性尺寸均增大，体系的磁化强度增强。

## 参考文献：

- [1] TEJA A S, KOH P Y. Synthesis, Properties, and Applications of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles [J]. *Prog Crys Grow Charac Mater*, 2009, 55: 22—45.
- [2] GRANQVIST C G, BUHRMAN R A. Ultrafine Metal Particles [J]. *J Appl Phys*, 1976, 47(5): 2200—2219.
- [3] 陈龙龙, 李 建, 林立华, 一种离子型磁性液体的制备与性质 [J], 西南大学学报(自然科学版), 2013, 35(3): 91—96.
- [4] CHANTRELL R W, POPPLEWELL J, CHARLES S W. Measurements of Particle Size Distribution Parameters in Ferrofluids [J]. *IEEE Trans Magn*, 1978, 14(5): 975—977.
- [5] CHEN Long-long, LI Jian, LIN Yue-qiang, et al. Preparation of Composite Nanoparticles of Fe-Zn Bioxide Using Surface Modification and Their Subsequent Characterization [J]. *IEEE Trans Magn*, 2014, 50(7): 2200106—1—2200106—6.
- [6] CAIZER C, STEFANESCU M. Nanocrystallite Size Effect on  $\sigma_s$  and  $H_c$  in Nanoparticle Assemblies [J]. *Physica B*, 2003, 327: 129—134.

- [7] WILLARD M A, KURIHARA L K, CARPENTER E E, et al. Chemically Prepared Magnetic Nanoparticles [J]. *Inter Mater Rev*, 2004, 49(3-4): 125-170.
- [8] WEN Bang-cai, LI Jian, LIN Yue-qiang, et al. A Novel Preparation Method for  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles and Their Characterization [J]. *Mater Chem Phys*, 2011, 128(1/2): 35-38.
- [9] CHEN Long-long, LI Jian, LIN Yue-qiang, et al. Surface Modification and Characterization of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles Synthesized by Chemically-Induced Transition [J]. *Mater Chem Phys*, 2013, 141: 828-834.
- [10] 李军明, 李 建, 陈龙龙, 等. 一种  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁性液体的合成及其磁化性质研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2014, 36(5): 84-90.
- [11] 石文兵, 张小丹, 何少慧, 等. 化学发光法快速筛选纳米微粒模拟酶 [J]. 中国科学, 2013, 43(11): 1591-1598.
- [12] 刘志江, 张守英, 霍进迁, 等. HfO<sub>x</sub> 缓冲层对  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米微粒膜电阻开关特性的影响 [J]. 中国科学, 2014, 44(4): 417-424.
- [13] ALLEN T. Particle Size Measurement [M]. Third ed. London: Chapman and Hall, 1981: 124-139.
- [14] FERRARI E F, DA SILVVA F C S, KNOBEL M, et al. Influence of the Distribution of Magnetic Moments on the Magnetization and Magnetoresistance in Granular Alloys [J]. *Phys Rev B*, 1997, 56(10): 6086-6093.
- [15] TAKETOMI S. Aggregation of Magnetic Fluids Under an External Field: Micelle Formation: A Review [J]. *Jordan of Physics*, 2011, 4(1): 1-37.

## A Study of the Size of $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Magnetic Nanoparticles Prepared by Chemically Induced Transition

MAO Hong, CHEN Long-long, LI Jian

*School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China*

**Abstract:**  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic nanoparticles were prepared by the method of chemically induced phase transition, using FeCl<sub>2</sub> solution or FeCl<sub>2</sub>/NaOH solution as the treating solution. The morphology, magnetization properties and crystal structure of the nanoparticles were characterized and analyzed with transmission electron microscopy (TEM), vibrating sample magnetometry (VSM), high resolution electron microscopy (HRTEM) and X-ray diffraction (XRD). The experimental results showed that the  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles were nearly spherical in shape, their physical size determined by TEM was larger than their magnetic size determined by VSM or their crystal size determined by XRD, and NaOH addition during their preparation resulted in a diameter increase and magnetic enhancement. Also, for the nanocrystallite system having a log-normal distribution diameter, the grain size calculated using the Schereer formula corresponded to the median size rather than to the average size.

**Key words:**  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle; physical size; magnetic size; crystal grain size

责任编辑 潘春燕

