

油酸调制的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米颗粒的表征研究^①

孟祥申, 邱晓燕, 李 建

西南大学 物理科学与技术学院, 重庆 400715

摘要: 使用化学诱导相变法(CIT法)并选用 FeCl_2 溶液作为处理液, 在合成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 基纳米颗粒的过程中, 加入油酸作为表面活性剂, 对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒进行了表面调制. 使用透射电子显微镜(TEM)、振动样品磁强计(VSM)、高分辨电子显微镜(HRTEM)、X射线衍射仪(XRD)和X射线能谱仪(EDS)对所制备的纳米颗粒的形貌、磁化性质、晶体结构和化学成分进行了表征与分析. 结果表明, 该研究制备的纳米颗粒基本为球形单晶微粒; 油酸有助于纳米颗粒外延生长, 且当油酸加入量足够时, 油酸可完全取代由 CIT 法所制备纳米颗粒表层的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

关键词: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒; 油酸; 表面调制

中图分类号: O482.54

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2018)05-0124-09

纳米材料由于其独特的物理性质(如表面效应、体积效应和量子尺寸效应等)备受广大研究者的关注. 三维尺寸小于 100 nm 的纳米颗粒是目前研究最多的一种纳米材料. 其中以 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 等为主的铁氧体磁性纳米颗粒, 由于不仅具有纳米颗粒特有的一般属性, 并且还具有较高的磁性和较好的化学稳定性, 因此近年来被广泛地研究和应用.

在磁性纳米颗粒的实际应用中, 不仅要求制备的铁氧体纳米颗粒具有较好的稳定性、较高的分散性和均匀的粒度, 还要考虑到磁性纳米颗粒在具体应用中(如磁性液体^[1]、功能化药物载体^[2]等)的特殊功能性要求. 表面修饰法制备的复合纳米颗粒, 通过降低纳米颗粒的表面能, 可改善纳米颗粒的分散性. 研究表明: 对于磁性液体的合成, 在磁性纳米颗粒的表面形成一层或多层长链物质(如表面活性剂、聚合物等), 将有助于防止纳米颗粒在基载液中的团聚沉降, 从而提高磁性纳米颗粒在液体介质中的分散稳定性; 对于功能化药物载体, 通过特定的修饰方法引入功能性基团实现磁性纳米颗粒的功能化, 从而可使磁性纳米颗粒应用到生物医学中.

表面调制有两种方式: 一种是微粒合成后进行表面处理; 一种是在微粒的合成过程中进行表面调变处理^[3]. 本研究通过化学诱导相变法^[4]并选用 FeCl_2 溶液作为处理液^[5], 在合成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 基纳米颗粒的过程中, 加入油酸作为表面活性剂, 对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒进行表面调制. 采用多种表征手段研究了油酸的加入量对最终产物的磁性、粒径和化学构成等的影响.

① 收稿日期: 2017-09-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(11274257).

作者简介: 孟祥申(1991-), 男, 硕士研究生, 主要从事磁性纳米颗粒与磁性液体的制备及物理性质的研究.

通信作者: 李 建, 教授.

1 实 验

1.1 油酸包裹纳米颗粒的制备

采用文献[4]提出的化学诱导相变法制备 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米颗粒. 在制备过程中加入一定量的油酸作为表面活性剂, 对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米颗粒进行表面调制. 该方法分为前躯体($\text{FeOOH}/\text{Mg}(\text{OH})_2$)制备和化学诱导相变处理及油酸表面调制两部分.

1.1.1 前躯体合成

将 FeCl_3 水溶液(40 mL, 1 mol/L), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 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(转速为 400 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(前躯体)完全析出. 将沉淀物与清洗液(0.01 mol/L 的 HNO_3 溶液)按体积比为 1:5 的比例进行混合, 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 化学诱导相变处理及油酸表面调制

将 FeCl_2 处理溶液(400 mL, 0.06 mol/L), 在水浴锅中加热至 70 $^{\circ}\text{C}$, 然后将前躯体加入到处理液中. 充分混合后再加热至 70 $^{\circ}\text{C}$. 保温 30 min 后, 再加入一定量的油酸($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$), 继续加热至 70 $^{\circ}\text{C}$, 保温 40 min. 在加热和保温整个过程中保持搅拌. 停止加热后, 自然冷却至沉淀析出, 经清洗、脱水、干燥、研磨后得到磁性纳米颗粒样品.

为研究油酸加入量对合成的磁性纳米颗粒的影响, 油酸加入量分别为: 1.5 mL, 标记为样品 1; 3.0 mL, 标记为样品 2.

1.2 表 征

对所制备的产物分别采用振动样品磁强计(VSM, HH-15)测量了比磁化强度(单位质量的磁矩) σ - H 曲线; 采用 X-射线能谱仪(EDS, OXFORD Aztec X-act)进行了化学组分分析; 采用透射电子显微镜(TEM, TecnaiG20ST)进行了形态观察和物理尺寸分析; 采用 X-射线衍射仪(XRD, D/max-RC)进行了晶体结构和晶粒尺寸分析; 采用高分辨透射电镜(HRTEM, JEM-2100F)确定单个微粒的结晶性质.

2 实验结果与分析

通过 VSM 测得的室温比磁化曲线见图 1. 从图 1 可以看出: 前躯体呈顺磁性, 而样品 1 和样品 2 呈不同强度的铁磁性. VSM 结果表明前躯体经处理液处理后发生了磁相变, 且样品 2 比样品 1 的磁化强度高.

磁性纳米颗粒在高场区趋于饱和时, 其比磁化强度可表示为^[6]

$$\sigma_{(H)} = \sigma_s \left(1 - \frac{a}{H} \right) \quad (1)$$

式中: σ_s 为比饱和磁化强度, a 为与物质构成有关的常数. 由(1)式可知, 磁性纳米颗粒趋饱和磁化强度 $\sigma_{(H)}$ 与 $1/H$ 呈线性关系. 于是在高场($H \geq 677$ kA/m)下, 由 $\sigma \sim 1/H$ 关系外推至 $1/H = 0$ 可得到样品 1 和样品 2 的比饱和磁化强度 σ_s 分别为 $61.56 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 和 $74.08 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$.

EDS 谱见图 2. 从图 2 可以看出, 样品 1 和样品 2 都主要由 C, O 和 Fe 元素组成, 其中样品 1 还含有极少量的 Cl. 两个样品都不含前躯体中所具有的 Mg, Na 元素. 样品 1 与样品 2 所含各元素的原子数分数列于表 1 中.

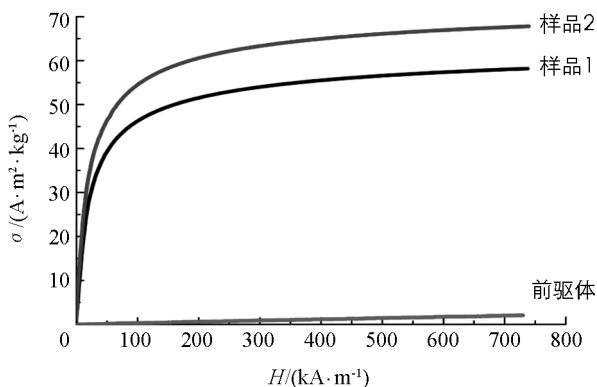


图 1 前躯体、样品 1 和样品 2 的室温比磁化曲线

表 1 前驱体、样品 1 和样品 2 中各元素的原子数分数 a_i

元素	O	Fe	Cl	C	Mg(Na)
前驱体	57.22	25.74	3.00	0	14.04
样品 1	51.45	31.36	0.45	16.74	0
样品 2	50.36	26.07	0	23.57	0

通过 TEM 观察结果表明：样品 1 和样品 2 均为近似球形微粒，且样品 2 微粒比样品 1 微粒粒径大，典型的 TEM 照片见图 3. 对两种微粒的 TEM 照片进行粒径测量，测量微粒粒径为对数等间距，即：

$$d\ln x = \ln x_2 - \ln x_1 = \ln \sqrt{2}$$

实测数据见表 2，其对数粒径分布直方图见图 4. 显然微粒粒径 x 分布符合正态分布^[7]：

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

其中： x_g 为中线粒径(微粒粒径的最可几值)， σ_g 为几何标准偏差^[8]. x_g 和 $\ln \sigma_g$ 的表达式分别为：

$$x_g = \sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdots x_n} = \left(\prod x_i^{d\varphi} \right)^{\frac{1}{\sum d\varphi}} \quad (3)$$

$$\ln \sigma_g = \sqrt{\langle \ln^2 x \rangle - \langle \ln x \rangle^2} = \left[\frac{\sum \ln^2 x d\varphi}{\sum d\varphi} - \ln^2 x_g \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

式中 x 为测量的间隔中值. 根据(3)、(4)式，由表 2 数据可得到样品 1 和样品 2 的 x_g 和 $\ln \sigma_g$ ，并且由此可进行平均几何粒径^[8] $\langle x \rangle = \int_0^\infty x f(\ln x) d\ln x$ 、平均面积粒径 $\langle x \rangle_a = \left[\int_0^\infty x^2 f(\ln x) d\ln x \right]^{\frac{1}{2}}$ 和平均体积粒径 $\langle x \rangle_v = \left[\int_0^\infty x^3 f(\ln x) d\ln x \right]^{\frac{1}{3}}$ 的计算. 各计算结果列于表 3.

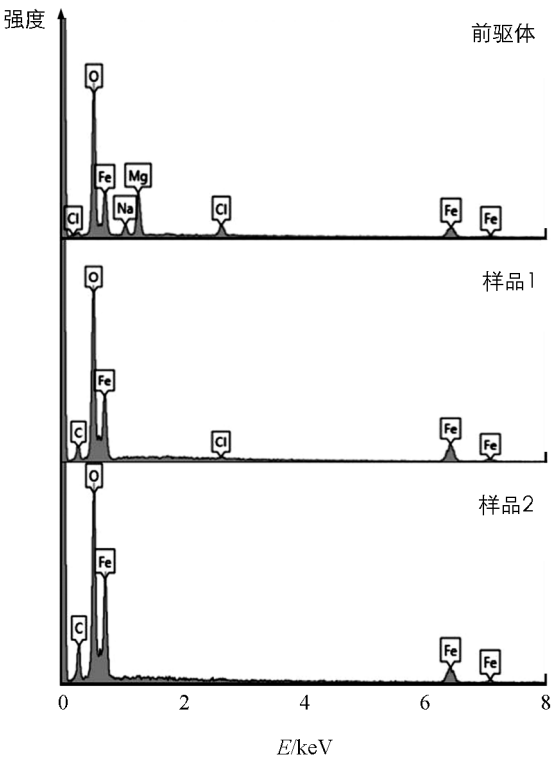
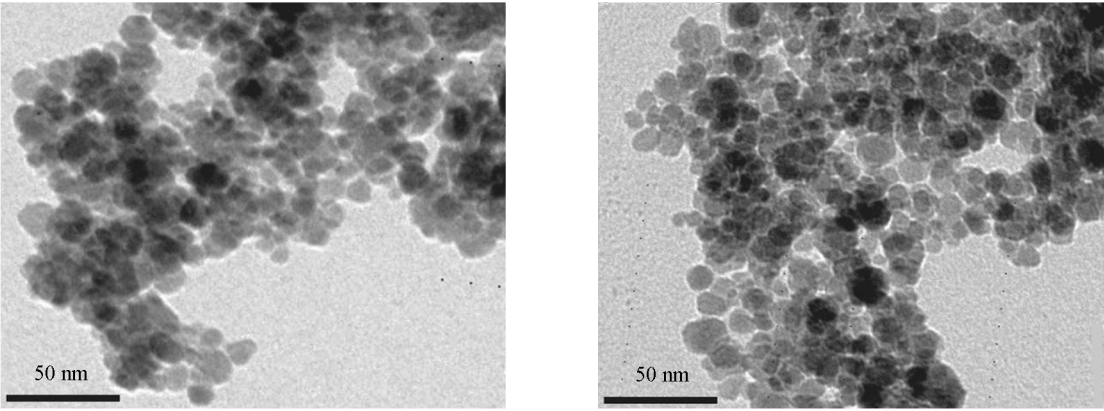


图 2 前驱体、样品 1 和样品 2 的 EDS 谱



(a) 样品1 (b) 样品2

图 3 样品 1 和样品 2 的典型 TEM 照片

表 2 样品 1 和样品 2 的粒径分布测量数据

样品 1 $x_g=9.47$; $\ln\sigma_g=0.29$

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/nm	x_2/nm	x/nm	$\ln x$	dN	d φ	d $\varphi/\text{dln}x$
1	3.80	5.37	4.587	15.23	27	0.027	0.077 9
2	5.37	7.59	6.484	1.869	199	0.199	0.574 2
3	7.59	10.74	9.168	2.216	456	0.456	1.315 7
4	10.74	15.19	12.963	2.562	292	0.292	0.842 5
5	15.19	21.48	18.334	2.909	25	0.025	0.072 1
6	21.48	30.37	25.926	3.255	1	0.001	0.002 9
Σ					1 000	1	

样品 2 $x_g=9.86$; $\ln\sigma_g=0.26$

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/nm	x_2/nm	x/nm	$\ln x$	dN	d φ	d $\varphi/\text{dln}x$
1	3.80	5.37	4.587	15.230	11	0.011 2	0.032 3
2	5.37	7.59	6.484	1.869	138	0.140 1	0.404 2
3	7.59	10.74	9.168	2.216	489	0.496 4	1.432 3
4	10.74	15.19	12.963	2.562	328	0.333 0	0.960 8
5	15.19	21.48	18.334	2.909	19	0.019 3	0.055 7
Σ					985	1.000 0	

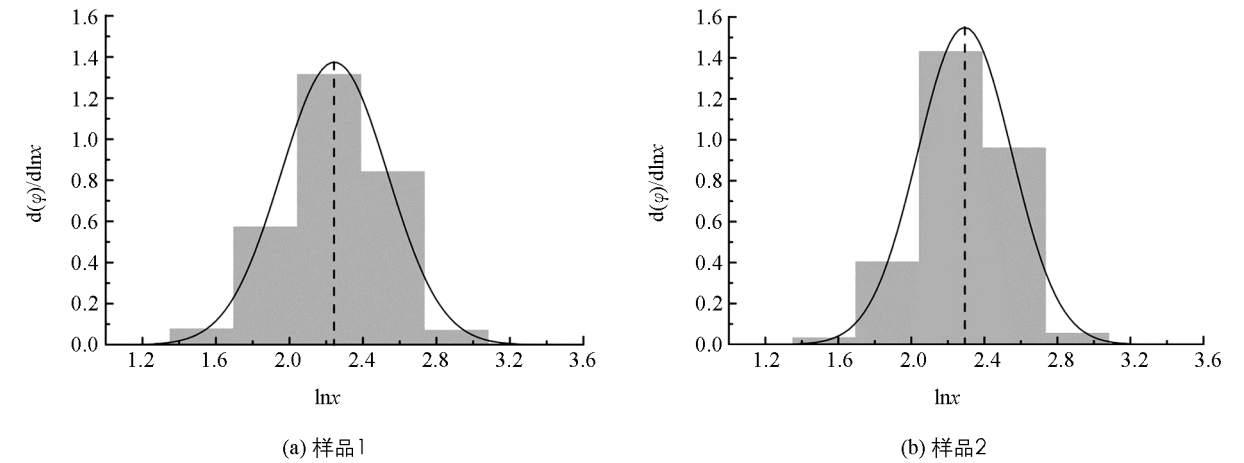


图 4 样品 1 和样品 2 纳米颗粒粒径分布直方图与粒径分布理论曲线

表 3 纳米颗粒的粒径参数

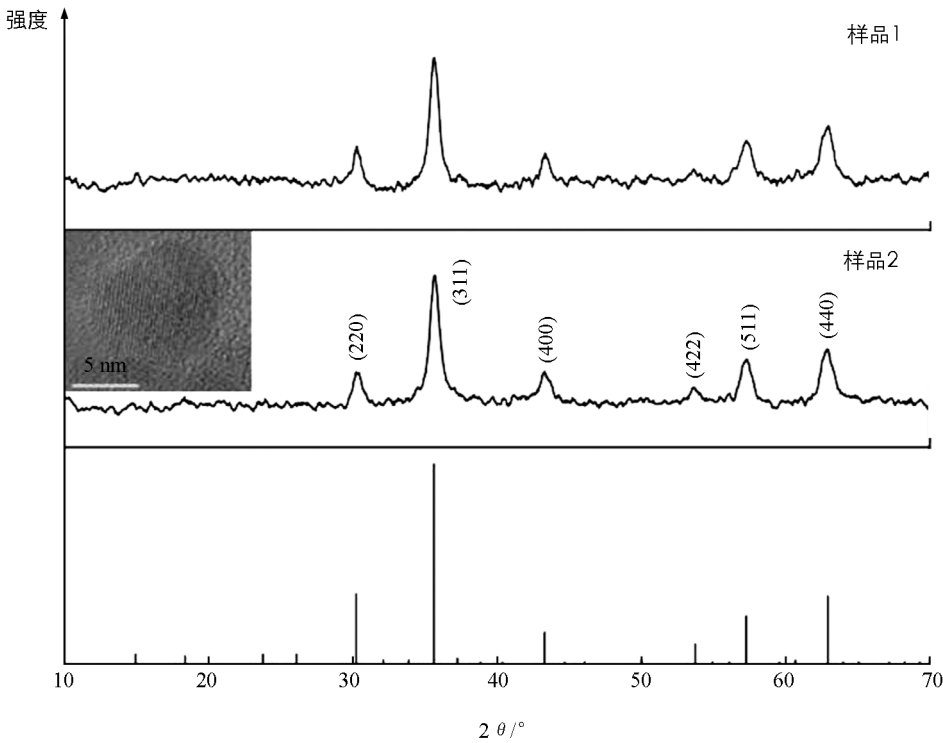
粒径参数	x_g/nm	$\ln\sigma_g$	$\langle x \rangle/\text{nm}$	$\langle x \rangle_a/\text{nm}$	$\langle x \rangle_v/\text{nm}$	d_c/nm
样品 1	9.47	0.29	9.87	10.30	10.74	9.8
样品 2	9.86	0.26	10.20	10.55	10.91	10.2

通过 XRD 测得的衍射图谱(图 5)表明样品 1 与样品 2 为晶体微粒,二者无明显差别. 通过与对应的可能组成物的标准衍射强度谱比较,可知样品 1 与样品 2 的主要构成均为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 对于铁氧体纳米颗粒,可根据(311)晶面衍射峰的半高宽由 Scherrer 公式^[9]计算得到晶体尺寸

$$d_c=\frac{k\lambda}{\beta\cos\theta}$$

(5)

其中: k 为峰形因子, 一般可取为 0.89; λ 为 X 射线波长(实验中使用 Cu 靶, 波长为 0.154 06 nm); β 为 (311)晶面衍射峰的半高宽; θ 为 (311)晶面的 Bragg 衍射角. 通过计算, 可得样品 1 和样品 2 中的 γ -Fe₂O₃ 的晶粒粒径, 其结果列于表 3. 通过高分辨电镜观察, 可知纳米颗粒为单晶颗粒, 其典型的高分辨电镜结果见图 5 中插图.



插图为样品 2 的 HRTEM 图像.

图 5 样品 1 和样品 2 的 XRD 图谱

3 讨 论

从实验结果可知: 与前躯体相比, 样品 1 和样品 2 在处理液处理后发生了相变, 即 FeOOH 脱水形成 γ -Fe₂O₃. 样品 1 和样品 2 的 EDS 结果中出现了 C 元素谱峰, 这表明形成的磁性纳米颗粒表面包裹了油酸. 样品 1 和样品 2 相比, 样品 1 含有极少量的 Cl, 而样品 2 中不含有 Cl, 这表明样品 1 中有少量的 FeCl₃ · 6H₂O 而样品 2 不含有 FeCl₃ · 6H₂O. 因此, 对于油酸调制合成的磁性纳米颗粒样品 1 包含 γ -Fe₂O₃, FeCl₃ · 6H₂O 和油酸; 样品 2 包含 γ -Fe₂O₃ 和油酸.

对于样品 1, 由 C, Cl 和 Fe 元素的原子数分数 a_C, a_{Cl} 和 a_{Fe} 可计算得到 γ -Fe₂O₃, FeCl₃ 和油酸(C₁₈H₃₄O₂)的摩尔分数 y_{Fe}, y_{Cl} 和 y_C 分别为:

$$y_{Fe} = \frac{\frac{\left(a_{Fe} - \frac{a_{Cl}}{3}\right)}{2}}{\frac{\left(a_{Fe} - \frac{a_{Cl}}{3}\right)}{2} + \frac{a_{Cl}}{3} + \frac{a_C}{18}} \times 100$$
$$y_{Cl} = \frac{\frac{a_{Cl}}{3}}{\frac{\left(a_{Fe} - \frac{a_{Cl}}{3}\right)}{2} + \frac{a_{Cl}}{3} + \frac{a_C}{18}} \times 100 \tag{6}$$

$$y_{\text{C}} = \frac{\frac{a_{\text{C}}}{18}}{\left(\frac{a_{\text{Fe}} - \frac{a_{\text{Cl}}}{3}}{2} + \frac{a_{\text{Cl}}}{3} + \frac{a_{\text{C}}}{18}\right)} \times 100$$

对于样品 2，由 C 和 Fe 元素的原子数分数 a_{C} 和 a_{Fe} 可以得到 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和油酸的摩尔分数 y_{Fe} 和 y_{C} 分别为：

$$y_{\text{Fe}} = \frac{\frac{a_{\text{Fe}}}{2}}{\frac{a_{\text{Fe}}}{2} + \frac{a_{\text{C}}}{18}} \times 100$$
$$y_{\text{C}} = \frac{\frac{a_{\text{C}}}{18}}{\frac{a_{\text{Fe}}}{2} + \frac{a_{\text{C}}}{18}} \times 100$$

(7)

由表 1 所列的样品中各元素的原子分数 a_i ，可分别计算得到 1.5 mL 和 3.0 mL 油酸表面调制的样品 1 和样品 2 的各相的摩尔分数 y_i ，其结果见表 4.

表 4 样品 1 和样品 2 中各相的摩尔分数 y_i 、质量分数 z_i 、和体积分数 ϕ_i

摩尔分数 $y_i/\%$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$
样品 1	93.53	0.90	5.57
样品 2	90.87	0	9.13
质量分数 $z_i/\%$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$
样品 1	89.15	1.46	9.39
样品 2	84.91	0	15.09
体积分数 $\phi_i/\%$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$
样品 1	61.67	2.69	35.64
样品 2	50.63	0	49.37

由样品中组成相的摩尔分数 y_i ，可导出各相的质量分数 z_i 为

$$z_i = \frac{y_i A_i}{\sum y_i A_i} \times 100$$

(8)

式中： A 为各相的摩尔质量. 由各组成相的摩尔质量可得到 1.5 mL 和 3.0 mL 油酸表面调制的样品 1 和样品 2 的各相的质量分数 z_i ，其结果见表 4.

由样品中组成相的质量分数 z_i ，可导出各相的体积分数 ϕ_i 为

$$\phi_i = \frac{\frac{z_i}{\rho_i}}{\sum \frac{z_i}{\rho_i}} \times 100$$

(9)

式中 ρ 为各相的密度. 由各组成相的密度： $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 密度 $\rho_{\gamma}=4.90\text{ g/cm}^3$ ； $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 密度 $\rho_{\text{Cl}}=1.844\text{ g/cm}^3$ ；油酸密度 $\rho_{\text{C}}=0.893\text{ g/mL}$ ，可得到 1.5 mL 和 3.0 mL 油酸表面调制的样品 1 和样品 2 的各相的体积分数，其结果见表 4.

从而可导出所制备的磁性纳米颗粒的平均密度 $\langle\rho\rangle$ ，即

$$\langle \rho \rangle = \frac{\sum \phi_i \rho_i}{\sum \phi_i} \quad (10)$$

通过计算可得 1.5 mL 和 3.0 mL 油酸表面调制的样品的平均密度分别为 $3.39 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 和 $2.92 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$.

磁性纳米颗粒的磁化强度(单位体积的磁矩) $\mathbf{M}$ 为:

$$\mathbf{M} = \langle \rho \rangle \sigma \quad (11)$$

对于样品 1, $\sigma_s = 61.56 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, $\langle \rho \rangle = 3.39 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$; 样品 2, $\sigma_s = 74.08 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, $\langle \rho \rangle = 2.92 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 可得其磁性纳米颗粒的饱和磁化强度分别为 208.69 kA/m, 216.31 kA/m.

表 3 结果表明, 当油酸加入量增加时, 合成纳米颗粒的物理粒 x_g 和晶粒粒径 d_c 随之增大, 表明晶粒发生外延生长, 因此可知油酸在一定程度上有助于晶粒的外延生长. 表 4 中的结果表明, 当油酸加入量增加时, 产物中的油酸也随之增加, 而 FeCl₃ · 6H₂O 含量减少, 因此表明油酸取代了由 CIT 法制备磁性纳米颗粒表面的惰性层 FeCl₃ · 6H₂O, 以致微粒有效磁性尺寸的增加. 而由表 4 所列出的物相定量分析结果可知: 样品 1 中 Fe₂O₃ 体积分数(ϕ_{Fe})大于样品 2 中的 Fe₂O₃ 体积分数. 由 CIT 法合成的磁性纳米颗粒, 其结构为 γ -Fe₂O₃/FeCl₃ · 6H₂O^[10], 磁性主要来自于 γ -Fe₂O₃. 显然, 由 EDS 分析得到的 ϕ_{Fe} 与其对应磁性纳米颗粒测得的磁化强度呈相反的结果. 这表明由于表面效应, 单位体积(单位质量)内, 样品 1 中的有效磁性含量小于样品 2 中的有效磁性含量.

通过 TEM 观察, 油酸包裹层是不可见的^[11], 因此由 TEM 图像进行的粒径统计可近似地看成是 γ -Fe₂O₃ 心部的尺寸统计. 在表面活性剂对微粒表面进行修饰时, 表面活性剂具有单层有序排列的特点. 对于由单层油酸包裹的纳米颗粒, 其表面单层的质量 m_s ^[11] 为:

$$m_s = \left(\frac{\pi x^2}{a} \right) \left(\frac{M}{N_0} \right) \quad (12)$$

式中: a 为表面活性剂的每个分子的头部面积, 对于油酸 a 为 $20 \sim 24 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ^[12]; M 为表面活性剂的分子量(油酸的分子量为 282.452, 即摩尔质量(单位为“g/mol”)); N_0 为 Avogadro 常数($6.022 169 \times 10^{23}/\text{mol}$).

内部微粒的质量 m_c 为:

$$m_c = \left(\frac{1}{6} \right) \pi x^3 \rho \quad (13)$$

式中 ρ 为微粒的密度. 对于 γ -Fe₂O₃ ρ 为 $4.9 \text{ g/cm}^3 = 4.9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$.

总质量 m_t 为:

$$m_t = m_s + m_c \quad (14)$$

考虑粒径分布, 则

$$\begin{aligned} m_s &= \left(\frac{\pi \langle x \rangle_a^2}{a} \right) \left(\frac{M}{N_0} \right), \quad m_c = \left(\frac{1}{6} \right) \pi \langle x \rangle_v^3 \rho \\ m_t &= \left(\frac{\pi \langle x \rangle_a^2}{a} \right) \left(\frac{M}{N_0} \right) + \left(\frac{1}{6} \right) \pi \langle x \rangle_v^3 \rho \end{aligned} \quad (15)$$

式中 $f(x)$ 为粒径分布函数.

表面为单层表面活性剂的质量百分数 z_o 为

$$z_o = \frac{m_s}{m_t} \times 100 = \frac{\left(\frac{\pi \langle x \rangle_a^2}{a}\right) \left(\frac{M}{N_0}\right)}{\left(\frac{\pi \langle x \rangle_a^2}{a}\right) \left(\frac{M}{N_0}\right) + \left(\frac{1}{6}\right) \pi \langle x \rangle_v^3 \rho} \times 100 \quad (16)$$

由(16)式,可得样品 1 和样品 2 的完全单层油酸包裹,则油酸层的质量分数分别为 18.27%, 18.29%。通过理论计算所得油酸质量分数与由物相分析所得油酸的质量分数(表 4)比较可知:样品 1 制备时,由于油酸加入量不足,无法实现微粒表面的完全包裹,以致所形成的产物中含有两种不同结构的纳米颗粒,即 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /油酸微粒和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 微粒;样品 2 制备时,其油酸加入量可实现微粒表面的有效包裹,合成的微粒为单一类型的纳米颗粒,即 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /油酸微粒。因此,由 CIT 法合成的磁性纳米颗粒进行油酸表面调制时,当油酸加入量足够时,油酸可完全取代由 CIT 法制备磁性纳米颗粒时表层上的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 惰性层。

根据以上的讨论结果,可以推断出由油酸进行表面调制形成的微粒结构模型(图 6),即由 FeOOH 脱水形成的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 初始晶粒, FeCl_2 处理液中的部分 Fe^{2+} 氧化反应形成 Fe_2O_3 外延生长层,油酸包裹形成于微粒的表面层。

4 结 论

1) 油酸表面调制合成的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米颗粒的形态基本为球形,微粒粒径呈对数正态分布;
2) 油酸添加量的增加,不仅使微粒表面包裹的油酸增加,同时也促进了磁性纳米颗粒的外延生长;

3) 当油酸添加量足够时,油酸可完全取代由 CIT 法制备磁性纳米颗粒时表层上的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 层,以致微粒物理尺寸和有效磁性尺寸增大,体系的磁化强度增强。

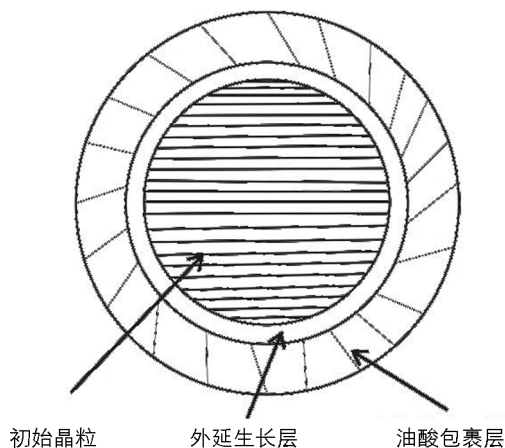


图 6 油酸表面调制产物的结构示意图

参考文献:

- [1] 李军明, 李 建, 陈龙龙, 等. 一种 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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.
- [2] AKBRADEH A, SAMIEL M and DAVARAN S. Magnetic Nanoparticles: Preparation, Physical Properties, and Applications in Biomedicine [J]. Nanoscale Res Lett, 2012, 7(1): 144—1—144—13.
- [3] WILLARD M A, KURIHARA L K, CARPENTER E E, et al. Chemically Prepared Magnetic Nanoparticles [J]. Int Mater Rev, 2004, 49(3): 125—170.
- [4] WEN Bang-cai, Li Jian, LIN Yue-qiang, et al. A Novel Preparation Method for $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles Synthesized by Chemically-Induced Transition [J]. Mater Chem Phys, 2011, 128(1): 35—38.
- [5] 陈妍双, 陈 琴, 李 建, 化学诱导相变制备 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米微粒的处理液选择研究 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2015, 40(5): 16—21.
- [6] FERRARI E F, DA SILBVA 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.
- [7] ALLEN T. Particle Size Measurement [M]. 3rd. London: Chapman and Hall, 1981: 124—139.

- [8] GRANQVIST C G, BUHRMAN R A. Ultrafine Metal Particles [J]. J Appl Phys, 1976, 47(5): 2200—2219.
- [9] CAIZER C, STEFANESCU M. Nanocrystallite Size Effect on σ_s and H_c in Nanoparticle Assemblies [J]. Physica B, 2003, 327: 129—134.
- [10] CHEN Long-long, LI Jian, LIN Yue-qiang, et al. Surface Modification and Charaterization of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles Synthesized by Chemically-Induced Transition [J]. Mater Chem Phys 2013, 141(2): 828—834.
- [11] SAHOO Y, GOODARZI A, SWIHART M T, et al. Aqueous Ferrofluid of Magnetite Nanoparticles: Fluorescence Labeling and Magnetophoretic Control [J]. J Phys Chem B, 2005, 109(9): 3879—3885.
- [12] SINGH M, ULBRICH P, PROKOPEC V, et al. Effect of Hydrophobic Coating on the Magnetic Anisotropy and Radio-frequency Heating of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles [J]. J Magn Magn Mater, 2013, 339: 106—113.

A Study of the Characterization of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Magnetic Nanoparticles Modified by Oleic Acid

MENG Xiang-shen, QIU Xiao-yan, LI Jian

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

Abstract: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oleic acid-coated magnetic nanoparticles were prepared by adding oleic acid as a surfactant in the process of synthesizing $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -based nanoparticles with the CIT (chemically-induced transition) method and FeCl_2 solution as the treatment solution. The morphology, magnetization properties, crystal structure and the chemical compositions of the prepared nanoparticles were characterized and analyzed by transmission electron microscopy (TEM), vibrating sample magnetometry (VSM), high resolution electron microscopy (HRTEM), X-ray diffraction (XRD) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The experimental results showed that the nanoparticles prepared were essentially single sphere-shaped crystals, that oleic acid contributed to the epitaxial growth of the nanoparticles, and that when oleic acid was added in sufficient amount, it could completely replace $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Key words: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle; oleic acid; surface modification

责任编辑 潘春燕

