

碳包裹对 Fe_3O_4 纳米颗粒稳定性的影响

陆彦峰, 张 鹏, 钟承权, 王 军*

(宁波大学 理学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 纳米材料晶粒尺寸的变化会直接导致材料相结构的变化, 从而限制材料的应用, 如何提高纳米材料结构的稳定性随之成为纳米材料发展和应用中的关键问题之一. 为了研究碳包裹对 Fe_3O_4 纳米颗粒稳定性的影响, 本文先采用水热法制备出 17~20 nm 的 Fe_3O_4 纳米颗粒作为前驱体, 再以油胺作为溶剂, 通过球磨法在 Fe_3O_4 粒子表面包覆一层碳涂层, 合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 复合纳米颗粒. 利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和综合物理测试系统对样品的形貌尺寸和结构性能进行表征. 结果表明, 碳包裹有效地阻止了纳米颗粒的团聚, 增加了纳米材料的分散性, 使得 Fe_3O_4 纳米颗粒向 Fe_2O_3 转变的起始转化温度提高了 50 $^{\circ}\text{C}$, 即使在空气中经过 350 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧和在高真空下进行 300~900 K 的测试, 结构也并未发生变化.

关键词: 氧化铁; 纳米颗粒; 碳包裹; 热稳定性; 磁性

中图分类号: O469

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2018) 03-0055-05

近年来, 磁性纳米材料凭借其独特的结构与显著的性能及包括表面效应、小尺寸效应和量子尺寸效应在内的特殊效应广泛地应用于催化剂^[1-2]、锂离子电池^[3-4]、半导体材料^[5]、磁存储^[6]和磁靶向药物^[7-8]等领域. 但是, 当磁性纳米材料尺寸减小时, 一方面, 由于本身固有的磁性加上尺寸效应, 晶面的体积分数增加, 粒子容易团聚, 在高温应用以及测量时更是会进行重结晶, 材料的物理、化学性质以及功能特性都会随之改变, 材料稳定性受到极大影响, 很大程度上限制了它的应用^[9-10]. 另一方面, 小尺寸下的磁性纳米材料的 Néel 转变、居里温度、Verwey 转变等以及金属的固态-液态转化温度、热相变温度、熔化温度等都会随之发生变化, 这也给纳米材料的表征与研究带来一定困难. 为了提高磁性材料的稳定性, 对其进行表面修饰是一种有效的处理方法. 经过处理后的纳米复合材料, 颗粒外表面的修饰涂层在保护其内部结构的同时还可以有效地阻止颗粒的团聚与氧化, 提高纳米材料的稳定性与分散性.

目前, 对磁性纳米材料的表面修饰可以分为

无机物修饰与有机物修饰两大类^[11], 其中无机物修饰包括无机小分子的修饰、无机金属修饰、 SiO_2 修饰等; 有机物修饰包括有机小分子修饰和高分子聚合物修饰等. Wang 等^[12]在 Fe_3O_4 颗粒表面沉积 Au 和 Ag 制备出 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}/\text{Ag}$ 纳米颗粒, 贵金属修饰层在保护内部 Fe_3O_4 的同时提供了可以功能化的表面. Wu 等^[13]在 Fe_3O_4 颗粒外部包覆 SiO_2 制备出超细的、具有核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合纳米颗粒, 测量出超细 Fe_3O_4 纳米颗粒的居里温度. Vittorio 等^[14]通过葡萄糖和荧光染料对 Fe_3O_4 进行表面修饰, 制备出可以标记的具有高度稳定性的复合材料. 除此之外, 因为碳层的性质相对稳定, 将碳包裹在纳米颗粒外部既可以阻止颗粒的团聚, 又可以将碳层自身的性能优势赋予复合材料, 因此, 碳包裹金属纳米颗粒也得到了研究人员的热切关注, 成为材料研究领域的一个热门课题. 比如: Deng 等^[15]采用喷雾热解法直接制备出 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 颗粒作为锂离子电池负极材料, 与纯的 Fe_3O_4 相比, 结构更加稳定, 导电性也有所提高.

本文主要是借助球磨机的高速研磨^[16]制备出

收稿日期: 2017-11-09.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(11474174).

第一作者: 陆彦峰(1993-), 女, 江苏徐州人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 金属纳米材料. E-mail: yanyi0802-lu@163.com

*通信作者: 王军(1969-), 男, 江西丰城人, 教授, 主要研究方向: 磁性纳米材料. E-mail: wangjun2@nbu.edu.cn

尺寸为17~20 nm的 Fe_3O_4 纳米颗粒,再通过碳对其进行表面修饰,旨在通过碳包覆这种方式来提高磁性纳米材料的稳定性.先采用水热法制备出17~20 nm的 Fe_3O_4 纳米颗粒作为前驱体,再以油胺作为溶剂,通过球磨法在 Fe_3O_4 粒子表面包覆一层碳涂层,合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 复合纳米颗粒.利用X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、热重分析(TG)以及综合物理测试系统(PPMS)对样品的形结构、热稳定性和磁性能进行表征.研究碳包裹对 Fe_3O_4 纳米颗粒稳定性的影响.

1 实验

1.1 Fe_3O_4 纳米颗粒的制备

制备溶液1: 0.72 g的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.265 g的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于60 g的二乙二醇,通30 min 氩气.制备溶液2: 0.426 g的NaOH溶解于20 g二乙二醇中,通30 min 氩气.将溶液1和溶液2持续磁力搅拌至充分溶解,然后将溶液2逐滴缓慢地加入到溶液1中.混合均匀后将溶液倒入高压反应釜中,置于烘箱中加热至230 °C并保温6 h.自然冷却至室温后,用去离子水和无水乙醇清洗、离心,用磁分离法收集出黑色产物,80 °C空气中烘干,制备出 Fe_3O_4 纳米粒子.

1.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米颗粒的制备

通过球磨法,将NaCl粉末颗粒尺寸控制在20 μm 左右.以油胺作为溶剂,将制备好的 Fe_3O_4 纳米粒子与20 μm 的NaCl颗粒按照质量比1:150的比例在球磨机中球磨40 h至混合均匀.将球磨后样品在气氛 $V(\text{Ar}):V(\text{H}_2)=95:5$ 的管式炉中600 °C煅烧2 h.煅烧过程中 Fe_3O_4 纳米颗粒表面的油胺分解,在颗粒表面形成一层碳涂层.将煅烧后的样品在空气中分别在350, 400, 450, 500, 600 °C焙烧1 h.

利用X射线衍射仪(D8 Advance, Bruker)对样品的晶形和物相结构进行表征.用物理综合测试系统(PPMS-VSM, Quantum Design, USA)测量分析样品的磁性能.

2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米颗粒稳定性的分析

为了研究 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 2种纳米颗粒的尺寸形貌,通过SEM对2种样品进行观察,结果如图

1所示.从图1中可以看出, Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米颗粒的尺寸均在20 nm左右,其中 Fe_3O_4 纳米颗粒大面积地团聚在一起,颗粒之间间隔不明显,而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米颗粒则很少发生团聚现象,这归因于其表面的碳层有效地阻碍了颗粒的聚集,使得样品更为分散.

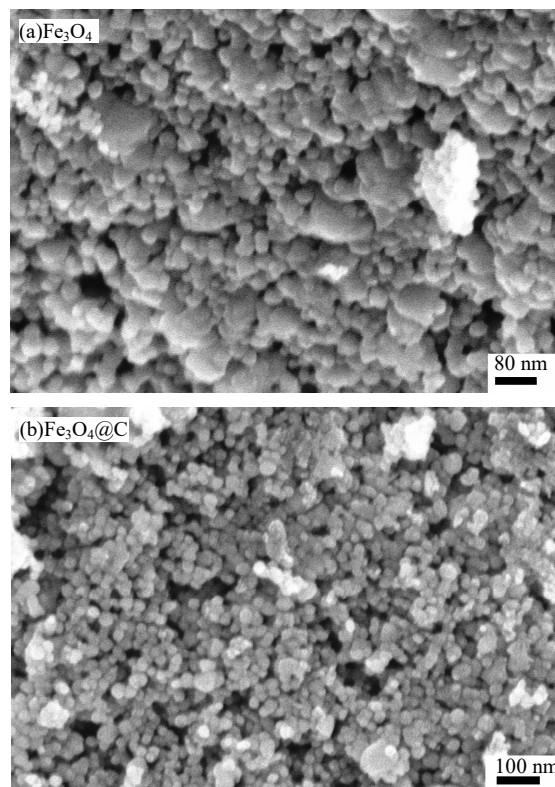


图1 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米粒子的SEM图片

为了分析 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 2种纳米颗粒的晶相结构,利用X射线衍射仪对样品进行表征,结果如图2所示.其中,图2(a)为是在空气中焙烧350, 400, 500, 600 °C的 Fe_3O_4 纳米颗粒的XRD图谱.图2(b)为在空气中焙烧350, 400, 450, 500, 600 °C的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米粒子的XRD图谱.观察图2(a)可以发现,焙烧400 °C的 Fe_3O_4 纳米颗粒第1次出现了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的衍射最强峰,这表示此时样品已经开始转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$;当焙烧温度升至500 °C时,样品显示出 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 全部的衍射特征峰,这表示此时样品已经全部转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.观察图2(b)可以发现焙烧450 °C的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米颗粒第1次出现了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的衍射最强峰,表示此时样品已经开始转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$;同样地,当焙烧温度升至500 °C时,样品已经全部转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.由此可见,颗粒外

表面的碳层有效地保护了内部 Fe_3O_4 的结构, 将 Fe_3O_4 纳米颗粒向 Fe_2O_3 转变的起始转化温度从 400 $^{\circ}\text{C}$ 提高到 450 $^{\circ}\text{C}$.

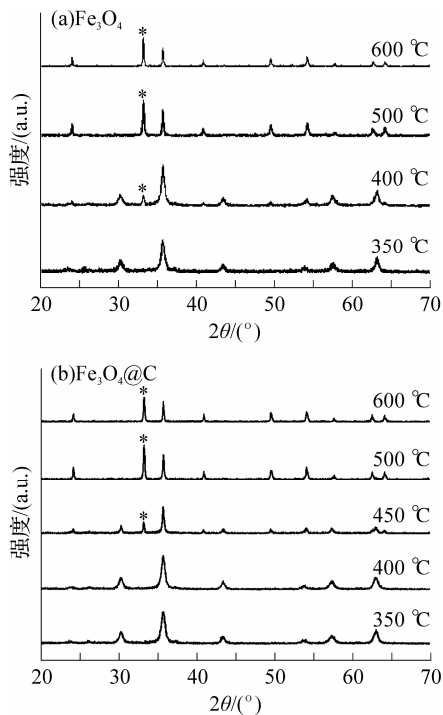


图2 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米粒子在空气中焙烧 350 到 600 $^{\circ}\text{C}$ 的 X 射线衍射图谱(*为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 最强峰)

为了研究碳包裹对 Fe_3O_4 纳米颗粒结构的影响, 检测 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米颗粒的碳含量, 在空气中以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率从室温升至 800 $^{\circ}\text{C}$, 对 Fe_3O_4 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米颗粒进行热重分析, 测得曲线如图 3 所示.

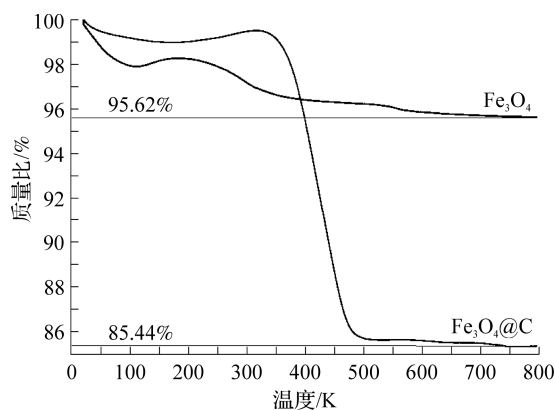


图3 Fe_3O_4 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米粒子的热重曲线

从图 3 中可看出 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米颗粒的质量变化较大, 在 100 $^{\circ}\text{C}$ 时由于样品中水分的蒸发, 样品质量有小幅减少; 在 350 $^{\circ}\text{C}$ 时由于样品表面碳涂

层开始分解, 样品质量遭遇大幅度下降; 而在 500 $^{\circ}\text{C}$ 时, 碳涂层被完全分解, 样品质量基本不变. 由 TG 曲线可以分析出 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米颗粒的碳含量为样品质量的 10.18%.

为了分析 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 2 种纳米颗粒的磁性, 通过 PPMS 测得了 2 种样品的磁滞回线, 如图 4 所示. 从图 4 中可以看出, Fe_3O_4 纳米颗粒和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米颗粒都具有良好的超顺磁性. 其中 Fe_3O_4 纳米颗粒的饱和磁化强度为 $68.765 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米颗粒的饱和磁化强度略低一些. 这种差别是因为每一个 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 颗粒掺有的碳成分会使其磁矩小于 Fe_3O_4 纳米颗粒, 根据 $M_s = \mu N$ (μ 为每个粒子的磁矩, N 为单位质量含有的粒子数), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米颗粒的饱和磁化强度显然会小于 Fe_3O_4 ^[17].

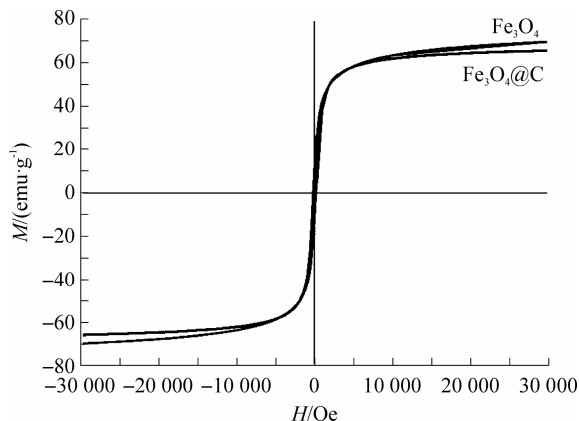


图4 Fe_3O_4 纳米颗粒和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米颗粒的磁滞回线

为了进一步分析 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米颗粒的磁性能, 利用 PPMS 在 10 kOe 的外场下测得了 2 种样品的磁化强度随温度变化的关系曲线, 测试结果如图 5 所示. 其中图 5(a) 为经 350 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的 Fe_3O_4 纳米颗粒的磁化强度随温度变化的关系曲线, 图 5(b) 为经 350 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米颗粒的磁化强度随温度变化的关系曲线. 从图 5(a) 中可以看出, Fe_3O_4 纳米颗粒的降温曲线明显高于升温曲线, 也就是 Fe_3O_4 纳米颗粒在升温过程中本身的磁性得到了增强, 这种变化是由加热过程中粒子尺寸变大所引起的. 磁性纳米粒子之间由于相互吸引很容易聚集, 而颗粒的聚集又会促进颗粒之间的直接接触, 同时再加上升温期间的高温烧结, 几个单独的粒子会合并成一个更大的粒子^[18]. 观察图 5(a) 还可以看出, Fe_3O_4 纳米颗粒由亚铁磁到顺磁性的

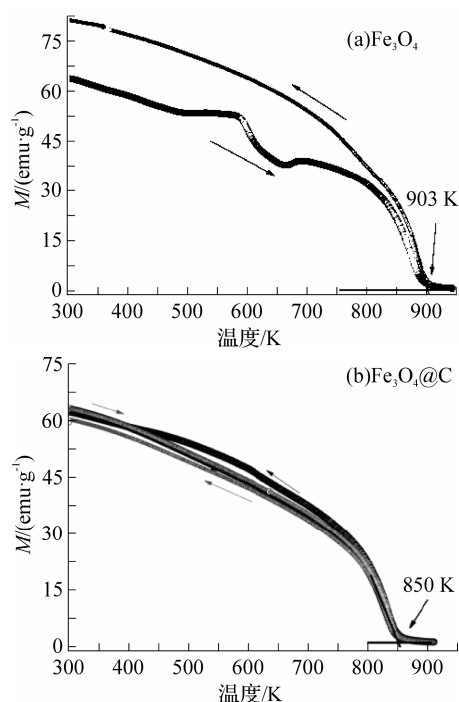


图5 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 在 10 kOe 外场下的磁化强度随温度变化的关系曲线

磁性转换温度为 903 K. 然而理论上块体 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的磁性转换居里温度分别为 858 和 948 K^[19], 再考虑到居里温度与尺寸效应是一致的, 即样品尺寸越小, 居里温度越低, 所以纳米材料的居里温度应该比块体材料的居里温度更小. 显然, 所测样品的居里温度与纳米尺寸的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相一致. 因此, 图 5(a) 中测量的 350 °C 焙烧后的 Fe_3O_4 纳米颗粒发生了 Fe_3O_4 到 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的相转化. 为了探究碳表面修饰过的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米颗粒经过 350 °C 焙烧是否也会发生相转化, 对 350 °C 焙烧后的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米颗粒在 300~920 K 的范围内进行了 2 次升-降温操作, 所测结果如图 5(b) 所示. 其中深色为第 1 次升-降温曲线, 浅色为第 2 次升-降温曲线. 从图 5(b) 可以看出, 第 1 次升-降温曲线与第 2 次升-降温曲线均是平滑变化且基本重合的, 而铁磁性到顺磁性的转变点出现在 850 K, 与纳米尺寸的 Fe_3O_4 磁性转换温度居里温度一致. 由此可以看出 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 在 350 °C 焙烧后并未发生相转化, 这得益于颗粒外表面的碳层有效地将其与周围颗粒隔开, 减少了颗粒的团聚, 同时也保护了内部 Fe_3O_4 的结构, 避免了 Fe_3O_4 的相转化, 使其材料具有较高的稳定性. 这也给小尺寸 Fe_3O_4 纳米粒子的居里

温度测量提供了一种简单方便的方法.

3 结论

利用水热法和球磨法制备出尺寸约 17~20 nm 的 Fe_3O_4 纳米颗粒, 通过 Fe_3O_4 粒子表面油胺的分解形成碳涂层, 制备出 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 复合颗粒. 然后利用 XRD 和 PPMS 对样品的结构、热稳定性和磁性能进行表征. 热重分析表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 外表面的碳含量为 10.18%. Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米颗粒在空气中不同温度焙烧下的 XRD 图谱表明, 碳包裹使得 Fe_3O_4 向 Fe_2O_3 转变的起始转化温度提高了 50 °C. 磁化强度随温度变化的关系曲线说明, 即使在空气中经过 350 °C 焙烧和在高真空下进行 300~900 K 的测试, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 也依然具有较高的稳定性. 研究结果表明, 碳包裹可以有效地提高 Fe_3O_4 纳米颗粒的稳定性.

参考文献:

- [1] Zhao Y, Pan F, Li H, et al. Facile synthesis of uniform $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crystals and their facet-dependent catalytic performance in the photo-Fenton reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(24):7242-7246.
- [2] Jiang Y, Nie G, Chi M, et al. Synergistic effect of ternary electrospun $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PPy}$ composite nanofibers on peroxidase-like mimics with enhanced catalytic performance [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(37):31107-31113.
- [3] Cao K, Jiao L, Liu H. 3D hierarchical porous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanosheets for high-performance lithium-ion batteries [EB/OL]. [2016-04-15]. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.201401421/epdf>.
- [4] Cho J S, Hong Y J, Lee J H, et al. Design and synthesis of micron-sized spherical aggregates composed of hollow Fe_2O_3 nanospheres for use in lithium-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(18):8361-8367.
- [5] Mashiko H, Yoshimatsu K, Oshima T, et al. Fabrication and characterization of semiconductor photoelectrodes with orientation-controlled $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin films[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(5):2747-2752.
- [6] Prasanna G, Ashok R, Prasad V, et al. Synthesis and characterization of magnetic and conductive nickel ferrite-polyaniline nanocomposites[J]. *Journal of Composite Materials*, 2015, 49(21):2649-2657.
- [7] Bigot J Y, Kesserwan H, Halté V, et al. Magnetic properties of annealed core-shell CoPt nanoparticles[J].

- Nano Letters, 2012, 12(3):1189-1197.
- [8] Estelrich J, Escribano E, Queralt J, et al. Iron oxide nanoparticles for magnetically-guided and magnetically-responsive drug delivery[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2015, 16(4):8070-8101.
- [9] Martins M L, Saeki M J, Telling M T F, et al. Development and characterization of a new bio-nanocomposite (bio-NCP) for diagnosis and treatment of breast cancer[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, 584(1):514-519.
- [10] Singh A, Sahoo S K. Magnetic nanoparticles: A novel platform for cancer theranostics[J]. Drug Discovery Today, 2014, 19(4):474-481.
- [11] 李莉, 莫尊理, 郭瑞斌, 等. 表面修饰磁性 Fe_3O_4 粒子及其在生物医学应用中的新进展[J]. 功能材料, 2016, 47(4):28-32.
- [12] Wang J, Song D, Zhang H, et al. Studies of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{Au}$ composites for immunoassay based on surface plasmon resonance biosensor[J]. Colloids & Surfaces B Biointerfaces, 2013, 102(2):165-170.
- [13] Wang J, Wu W, Zhao F, et al. Curie temperature reduction in SiO_2 -coated ultrafine Fe_3O_4 nanoparticles: Quantitative agreement with a finite-size scaling law[EB/OL]. [2016-06-18]. <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3558918>.
- [14] Vittorio O, Voliani V, Faraci P, et al. Magnetic catechin-dextran conjugate as targeted therapeutic for pancreatic tumour cells[J]. Journal of Drug Targeting, 2014, 22(5):408-415.
- [15] Deng W, Ci S, Li H, et al. One-step ultrasonic spray route for rapid preparation of hollow $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ microspheres anode for lithium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330(15):995-1001.
- [16] 钱方针, 蒋可玉. 铁/聚苯乙烯纳米复合材料的制备和表征[J]. 宁波大学学报(理工版), 2006, 19(1):101-103.
- [17] Jafari A, Farjami S S, Salouti M, et al. Effect of annealing temperature on magnetic phase transition in Fe_3O_4 nanoparticles[J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2014, 379:305-312.
- [18] Wang J, Wu W, Zhao F, et al. Suppression of the Néel temperature in hydrothermally synthesized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles[EB/OL]. [2015-12-07]. <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3554624>.
- [19] 李志文, 何学敏, 颜士明, 等. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ 核-壳纳米花的合成、微结构与磁性[J]. 物理学报, 2016, 65(14): 229-237.

Effect of carbon-coating on the stability of Fe_3O_4 nanoparticles

LU Yan-yi, ZHANG Peng, ZHONG Cheng-quan, WANG Jun*
(Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: The change of the grain size of nanomaterials will directly lead to the change of material phase structure, which could limit the application of materials. The improvement of nanomaterials stability is one of the key problems in the development and application of nanomaterials. The Fe_3O_4 nanoparticles were prepared by hydrothermal method and ball milling, the coated shell on the surface of Fe_3O_4 particles were synthesized, using OleylaMine as solvent. The structure, morphology, thermal stability and magnetic properties of the samples were characterized, using X-ray diffraction, electron microscopy and Physical Property Measurement System. The results show that the carbon-coating effectively prevents the agglomeration of nanoparticles and increases the dispensability of nanomaterials. In addition, it increased the transformation temperature of Fe_3O_4 to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by $50\text{ }^\circ\text{C}$. The structure remains unaltered, following roasting in the air of $350\text{ }^\circ\text{C}$ and a $300\text{--}900\text{ K}$ test under high vacuum.

Key words: iron oxide; nanoparticle; carbon-coated; thermal stability; magnetism

(责任编辑 韩 超)