

## 纳米铁微粒表面氧化物的结构及磁性\*

赵新清<sup>1,2)</sup> 梁勇<sup>2)</sup> 胡壮麒<sup>2)</sup>

1) 北京航空材料研究院, 北京 100095

2) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

**摘要** 用激光气相热解法制备了  $\alpha$ -Fe(*bcc*) 和  $\gamma$ -Fe(*fcc*) 纳米微粒。利用高分辨透射电子显微镜、X 射线衍射和磁测量研究了纳米微粒表面氧化物的结构、形貌及磁性能。结果表明, 纳米铁微粒表面的氧化铁厚度约 5 nm, 由细小微晶(2—5 nm)组成。该氧化铁层呈非铁磁或超顺磁性, 室温下微粒表面形成的氧化铁为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 而非  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的混合物。

**关键词**  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe, 纳米微粒, 氧化铁, 磁性能

**中图分类号** TG383, O482.52 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2001)06-0633-04

## STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE OXIDE LAYERS FORMED ON IRON NANOPARTICLES

ZHAO Xinqing<sup>1,2)</sup>, LIANG Yong<sup>2)</sup>, HU Zhuangqi<sup>2)</sup>

1) Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095

2) Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Science, Shenyang 110016

Correspondent: ZHAO Xinqing, associate professor, Tel: (010)62458110, Fax: (010)62456212,

E-mail: xinqing.zhao@biam.ac.cn

Manuscript received 2000-11-07, in revised form 2001-02-05

**ABSTRACT**  $\alpha$ -Fe (*bcc*) and  $\gamma$ -Fe (*fcc*) nanoparticles have been prepared by laser-induced pyrolysis. The structures, morphologies and magnetic properties of the oxide layers covering the iron nanoparticles have been investigated using transmission electron microscopy, magnetic measurement, X-ray diffraction and annealing treatment. It is shown that the iron oxide layers consist of very fine crystallites of 2—5 nm in diameter, and the layers are non-ferromagnetic or superparamagnetic. The iron oxide layer formed on iron nanoparticles at room temperature is  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , rather than a mixture of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**KEY WORDS**  $\gamma$ -Fe,  $\alpha$ -Fe, nanoparticle, iron oxide, magnetic property

Fe 及其氧化物纳米微粒在高密磁记录、催化剂、隐身材料及制药等领域具有重要应用前景, 因而近年来成为新材料研究的热点领域之一<sup>[1]</sup>。由于铁纳米微粒的高表面活性, 在含氧环境中微粒表面的氧化不可避免, 研究铁纳米微粒的氧化特征以及氧化对微粒性能的影响, 对铁纳米微粒的应用具有重要意义。铁微粒表面的氧化铁层非常薄(数纳米), 因而确定氧化铁层的结构和性能比较困难。尽管铁微粒表层氧化物的结构及性能的研究已有不少报道, 但结果却很不一致。有人根据 X 射线衍射和 Mössbauer 谱的测试结果, 认为铁微粒表面的氧化物为晶态  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (或

$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )<sup>[2-4]</sup>, 而有些研究者则认为它是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的混合物<sup>[5-7]</sup>, 也有研究者根据电子衍射谱, 推断微粒表面的氧化物为非晶态结构<sup>[8,9]</sup>。关于铁纳米微粒表面氧化物的磁性, 相关报道也有争议。Kitahata 等<sup>[2]</sup>和 Kishimoto 等<sup>[8]</sup>认为表面的氧化铁呈铁磁性, 对微粒的饱和磁化强度有贡献; 而 Gangopadhyay 等<sup>[10]</sup>则认为铁纳米微粒表面氧化物呈超顺磁性。以往关于铁微粒的磁性和表面氧化的研究结果都是对微米尺度的针形  $\alpha$ -Fe 或近似球形的超细  $\alpha$ -Fe 微粒研究中获得的。由于  $\alpha$ -Fe 具有铁磁性, 不利于透射电子显微镜直接观察微粒的表层结构, 同时精确测量表面氧化物的磁性能也比较困难。具有面心立方结构的  $\gamma$ -Fe 呈顺磁性, 如果采用  $\gamma$ -Fe 纳米微粒研究其表层氧化铁的结构和磁性能将非常方便。不过利用传统的制备方法, 很难在室温获得  $\gamma$ -Fe 纳米微粒。本研究用激光气相热解法制备了  $\alpha$ -Fe 和  $\gamma$ -Fe 纳米微

\* 国家自然科学基金资助项目 58971019

收到初稿日期: 2000-11-07, 收到修改稿日期: 2001-02-05

作者简介: 赵新清, 男, 1962 年生, 副研究员, 博士。

粒,首次采用高分辨电子显微镜直接观察了微粒表层的氧化物结构,并研究了表层氧化物的磁性能.

## 1 实验方法

铁纳米微粒由 CW  $\text{CO}_2$  激光 ( $\lambda=10.6 \mu\text{m}$ ) 诱导  $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{-NH}_3$  混合物热解反应的方法制备. 在热解反应中,  $\text{NH}_3$  (99.9%) 吸收激光的能量并将部分能量传递给  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  分子使之分解. 通过调节混合物的组成和激光束流的能量密度等参数,可分别获得  $\alpha\text{-Fe}$  和  $\gamma\text{-Fe}$  纳米微粒. 详细的制备方法及其制备装置参见文献 [11,12]. 制备态样品在 Ar 气氛手套箱中取出并置入无水乙醇中保存. 由于金属纳米微粒的大比表面积和高表面活性,制备各种样品之前须将微粒进行钝化处理,其过程如下:将微粒由无水乙醇取出并在空气中暴露数小时,使微粒的表面形成氧化膜. 微粒经钝化后由电子显微镜 (JEOL-2000EX-II) 和 X 射线衍射仪 (D/Max-rA,  $\text{CuK}\alpha$ ) 观察和测定微粒的形貌和结构. 部分  $\alpha\text{-Fe}$  样品在  $100\text{--}250 \text{ }^\circ\text{C}$  的空气中保温 30 min,以进行微粒的氧化和磁性能测试实验. 微粒的磁性能由振动样品磁强计 (BHV-55, 场强

$1200 \text{ kA/m}$ ) 测出. 样品的氧含量分析在 N/O(TC-436) 测试仪上进行.

## 2 实验结果和讨论

### 2.1 铁纳米微粒的表征

$\alpha\text{-Fe}$  和  $\gamma\text{-Fe}$  纳米微粒在钝化前后均为黑色粉末. 图 1 示出了  $\alpha\text{-Fe}$  和  $\gamma\text{-Fe}$  纳米微粒的透射电子显微图和相应的选区衍射谱. 由此可见,  $\alpha\text{-Fe}$  和  $\gamma\text{-Fe}$  纳米微粒为球形或近似球形颗粒.  $\alpha\text{-Fe}$  微粒的粒径分布范围较窄 ( $15\text{--}30 \text{ nm}$ ),  $\gamma\text{-Fe}$  微粒的粒径分布范围为  $30\text{--}100 \text{ nm}$ . 其粒径差别与制备参数,特别是激光束功率密度和腔室压力密切相关. 根据样品的选区电子衍射谱可以看出,经钝化处理后的  $\alpha\text{-Fe}$  和  $\gamma\text{-Fe}$  微粒表层氧化物的衍射线呈漫散环,由此可初步推断微粒表层的氧化铁由微晶或非晶态组成.  $\alpha\text{-Fe}$  和  $\gamma\text{-Fe}$  样品中 Fe 的衍射线分别为明锐的连续衍射环和点状衍射环,这主要是因为前者的粒径远小于后者所致. 根据 Tasaki 等 [13] 的研究结果,金属超细微粒表层的氧化层厚度与微粒的粒径关系不大. 因此,微粒的粒径越小,表面氧化物所占体积 (或质

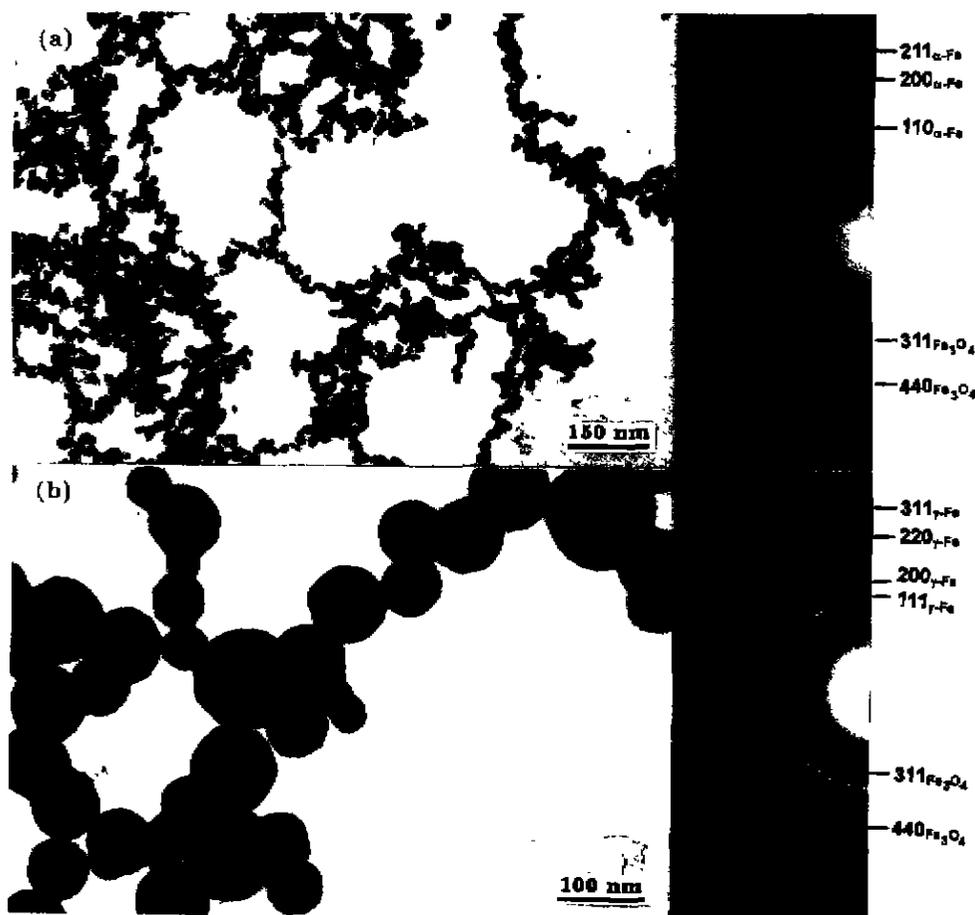


图 1 经钝化后的  $\alpha\text{-Fe}$  和  $\gamma\text{-Fe}$  纳米微粒的电子显微图及其选区衍射

Fig.1. Electron micrographs of passivated  $\alpha\text{-Fe}$  (a) and  $\gamma\text{-Fe}$  (b) nanoparticles and their selected area diffraction patterns

量)的比例就越大。表 1 给出了钝化后  $\alpha$ -Fe 和  $\gamma$ -Fe 纳米微粒样品的氧含量和估算的氧化铁 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 含量以及纯铁含量。显然, 钝化后  $\alpha$ -Fe 样品的氧含量和氧化物含量要远大于  $\gamma$ -Fe。这主要是由于  $\alpha$ -Fe 微粒的粒径远小于  $\gamma$ -Fe 微粒, 而二者的氧化铁层厚度却基本相同。

表 1  $\alpha$ -Fe 和  $\gamma$ -Fe 样品的氧含量及估算出的氧化铁和 Fe 的相对含量

Table 1 The oxygen content and the relative content of estimated oxide in  $\alpha$ -Fe and  $\gamma$ -Fe nanoparticles

Samples	(mass fraction, %)		
	Oxygen	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Fe
$\alpha$ -Fe	15.9	57.6	42.4
$\gamma$ -Fe	10.8	39.1	60.9

图 2 为  $\gamma$ -Fe 纳米微粒的高分辨电子显微图。可以看出, 铁纳米微粒表面氧化铁层的厚度约 5 nm。这个厚度要大于某些文献报道的 3 nm<sup>[4,6]</sup>, 但和 Haneda 与 Morrish<sup>[5]</sup> 根据 X 射线衍射和 BET 方法测得的 4.65 nm 非常接近。需要指出, 微粒表面的氧化物厚度跟样品的制备方法、微粒的钝化时间以及钝化方式有关。由图 2 可以清楚地看到, 微粒表面的氧化铁由微小的多晶体构成, 多晶体的粒径为 2—5 nm。



图 2  $\alpha$ -Fe 纳米微粒的高分辨电子显微图

Fig.2 High resolution electron micrograph of  $\gamma$ -Fe nanoparticles

## 2.2 微粒表面氧化铁的磁性能

测试分析表明, 钝化后  $\alpha$ -Fe 和  $\gamma$ -Fe 样品的饱和磁化强度分别为 590 kA/m 和 34 kA/m。根据表 1 中列出的  $\alpha$ -Fe 微粒样品中 Fe 含量以及  $\alpha$ -Fe 体材料的饱和磁化强度 (1700 kA/m)<sup>[2]</sup>, 可估算出  $\alpha$ -Fe 样品的饱和磁化强度为 712 kA/m。如果假定  $\alpha$ -Fe 微粒表层

的氧化铁为非铁磁性, 这个估算值和测量值基本吻合。需要指出, 钝化后的  $\alpha$ -Fe 微粒的粒径大于超顺磁性的临界尺寸 (6 nm)<sup>[10]</sup>, 因此  $\alpha$ -Fe 微粒饱和磁化强度的降低非超顺磁性所致。根据  $\gamma$ -Fe 纳米微粒样品的磁性测量可进一步证实上述结论。由表 1 可以看出,  $\gamma$ -Fe 样品的氧化铁含量大约为 39% (质量分数), 而饱和磁化强度仅为 34 kA/m。氧化铁 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  或  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 体材料的饱和磁化强度为 400 kA/m<sup>[2,9]</sup>, 如果该氧化铁层为铁磁性, 那么  $\gamma$ -Fe 纳米微粒表层氧化铁的饱和磁化强度将远高于 34 kA/m。由此可推断微粒表层的氧化铁为非铁磁性, 或呈超顺磁性。34 kA/m 的饱和磁化强度值可能来自于  $\gamma$ -Fe 微粒样品制备时出现的少量  $\alpha$ -Fe 微粒。由于  $\alpha$ -Fe 微粒量少, X 射线衍射谱上未发现  $\alpha$ -Fe 的衍射峰。

## 2.3 铁纳米微粒的氧化

图 3 示出了经钝化和氧化处理的  $\alpha$ -Fe 纳米微粒样品的 X 射线衍射谱。氧化铁含量、氧化铁的晶粒尺寸以及样品的饱和磁化强度及矫顽力参见表 2。实验发现, 在 150 °C 空气中氧化 30 min 后,  $\alpha$ -Fe 微粒样品仍然呈黑色粉末, 此时样品中的氧含量为 23.5% (质量分数), 由此可推断出氧化铁 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 的相对含量为 85.2% (质量分数)。根据 X 射线衍射峰的半高宽度, 由 Scherrer 关系式可推知氧化铁的平均晶粒尺寸为 6.8 nm。此时测得样品的饱和磁化强度为 170 kA/m。假定微粒表层的氧化铁层对磁性能无贡献, 可推算出剩余  $\alpha$ -Fe 核心的饱和磁化强度为 157 kA/m, 二者基本符合。当氧化温度升高到 200 °C 以上, 黑色  $\alpha$ -Fe 粉末逐渐变成棕色。综合 X 射线衍射分析的结果, 该棕色粉末可认定为  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的晶体结构及性能 (包括磁性能) 非常相似, 但

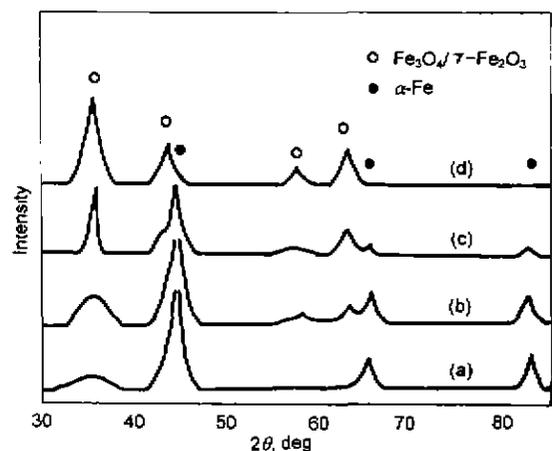


图 3 不同处理状态的  $\alpha$ -Fe 样品的 X 射线衍射谱

Fig.3 X-ray diffraction patterns of  $\alpha$ -Fe nanoparticles after passivation (a) and annealing for 30 minutes at temperatures of 100 °C (b), 150 °C (c) and 250 °C (d)

表2 不同温度处理的 $\alpha$ -Fe 样品的铁及氧化铁相对含量、表面氧化铁的平均粒径以及样品的矫顽力( $H_c$ )和饱和磁化强度( $M_s$ )Table 2 The relative content (mass fraction) of the iron and iron oxide, the average diameter of the oxide, as well as the coercivity ( $H_c$ ) and saturation magnetization ( $M_s$ ) of the samples after passivation and annealing of the  $\alpha$ -Fe nanoparticles for 30 minutes at different temperatures

Temp. C	Iron oxide %	Iron %	Average diameter of iron oxide, nm	$M_s$ kA/m	$H_c$ kA/m
20	57.6	42.4	3.6	590	51
100	76	24	4.2	276	38
150	85.2	14.8	6.8	184	20.6
250	100	0	13.4	105	9.5

二者却呈现不同的颜色,即  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为黑色,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  呈棕色。由图2中  $\gamma\text{-Fe}$  微粒的高分辨电子显微图可知,微粒表层由连续的氧化物微晶组成,并非分层结构。因此该氧化物层不可能是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的混合物,而认定室温下纳米微粒表面的氧化铁为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  更合理。

采用和上面类似的方法,在 250 C 氧化 30 min 获得的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  微粒平均晶粒为 13.4 nm,饱和磁化强度为 105 kA/m。该饱和磁化强度值远低于其体材料的饱和磁化强度(400 kA/m)和微米量级  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒的饱和磁化强度(350—400 kA/m)<sup>[2]</sup>。这表明,由于氧化形成的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  多晶微粒的晶粒尺寸小,而呈现超顺磁性。这进一步支持了前面的结论,即纳米铁微粒的氧化铁表层呈非铁磁性或超顺磁性。

### 3 结论

铁纳米微粒表面形成的氧化铁呈非铁磁性或超顺磁性。该氧化铁层由细小的微晶组成。室温下铁纳米微粒表面形成的氧化铁为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,而非  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  或  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的混合物。

感谢中国科学院金属研究所固体原子像开放研究室生彤及表面结构观察中给予的帮助。

### 参考文献

- [1] Sharrock M P. *MRS Bull.* 1990; 15: 53
- [2] Kitabata S, Kishimoto M, Amemiya M A. *IEEE Trans Mag Mag*, 1987; 23: 2818
- [3] Tagawa T, Matsunaga M, Ohshima K, Hirawatsu M, Ishibashi T, Mikami J. *IEEE Trans Mag Mag*, 1986; 22: 729
- [4] Liu X, Chen L, Zhu J. *Metall Trans*, 1991; 22A: 2709
- [5] Haneda K, Morrish A H. *Surf Sci*, 1978; 77: 584
- [6] Tamura I, Hayashi M. *Surf Sci*, 1984; 146: 501
- [7] Sun X K, Cheng W X, Xu J, Fan X S, Wei W D. *Acta Phys Sin*, 1992; 41: 1842  
(孙秀魁, 陈文绣, 徐 坚, 范学书, 魏文铎. 物理学报, 1992; 41: 1842)
- [8] Kishimoto M, Kitabata S, Amemiya M. *IEEE Trans Mag Mag*, 1986; 22: 732
- [9] Mathur M C A., Hudson G F, Martin R J, McKinley W A, Dhackett L. *IEEE Trans Mag Mag*, 1991; 27: 4675
- [10] Gangopadhyay S, Hadjipanayis G C, Dale B, Sorensen C M, Klabunde K J, Papaefthymiou V, Kostias A. *Phys Rev*, 1992; 45B: 9778
- [11] Zhao X Q., Liang Y, Zheng F, Xiao K, Hu Z Q. *Mater Lett*, 1994; 21: 285
- [12] Zhao X Q, Liang Y, Zheng F, Xiao K, Hu Z Q. *Mater Lett*, 1995; 23: 305
- [13] Tasaki A, Saegusa N, Oda M. *IEEE Trans Mag Mag*, 1983; 19: 1731