

神奇的奈米 磁鐵礦

■ 陳燕華

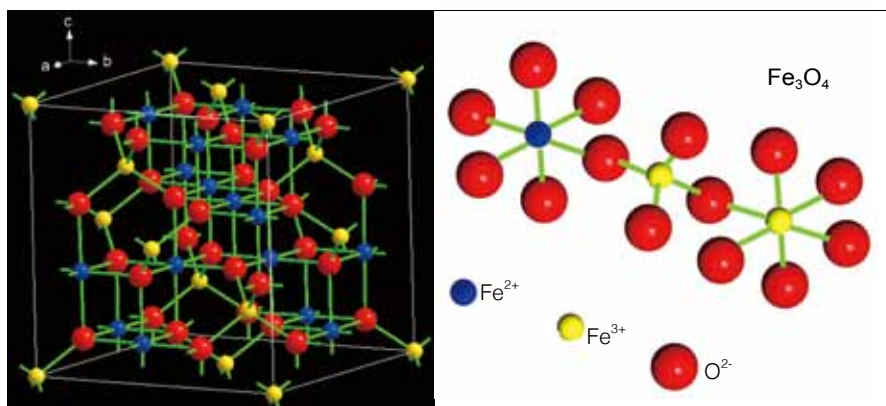
當礦物尺寸小到奈米等級時，它的物理、化學性質都會改變，連帶著可以應用的範圍也不一樣。



磁鐵礦的八面體晶體外觀

磁鐵礦又稱為磁石。據說是有個希臘的牧羊人（Magnes），有一天發現他的鐵拐杖和鐵釘鞋會被地面上某種神奇的石頭吸住，因而發現了磁鐵礦（magnetite）。

磁鐵礦的外觀顏色大多是黑色或灰黑色，晶體形狀通常呈現八面體或菱形十二面體，坊間又稱為鐵黑、磁石、慈石、玄石、吸鐵石、磁性氧化鐵。磁鐵礦具有似金屬的光澤，硬度（5.5~6）和密度（4.9~5.2 g/cm³）都很大，在溫度高達攝氏1,595度時才會熔融。磁鐵礦可溶於酸，但不溶於水、鹼和乙醇、乙醚等有機溶劑。潮溼狀態下，在空氣中的磁鐵礦（Fe₃O₄）容易氧化形成針鐵礦（FeOOH）或赤鐵礦（Fe₂O₃）。



左圖是磁鐵礦的晶體結構，紅球是O²⁻離子，藍球是在八面體位置上的Fe²⁺、Fe³⁺離子，黃球是位在四面體上的Fe³⁺離子。右圖是Fe²⁺、Fe³⁺、O²⁻三離子間的相互鍵結狀態。

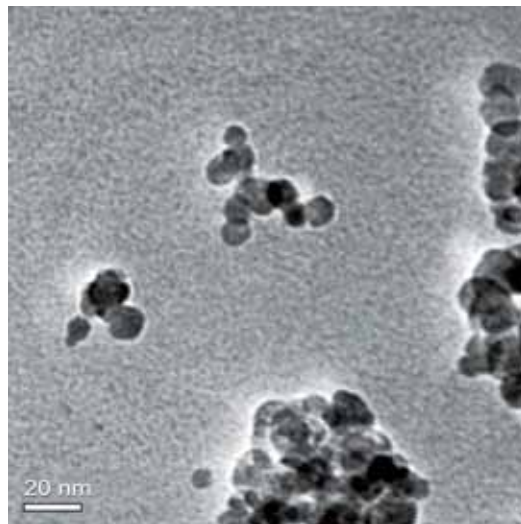
磁菌體內的奈米磁鐵礦、火星隕石中所發現的磁鐵礦奈米微粒，都證明自然界中存在著天然形成的奈米礦物。

磁鐵礦是在較還原的環境中產生的，它的化學式 Fe_3O_4 中的鐵原子有二價和三價兩種價態，因此又可寫成 $\text{Fe}^{2+}\text{O} \cdot \text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3$ ，其中二價鐵離子擁有 2 個成對、4 個未成對的 d 軌域電子，三價鐵離子則含有 5 個未成對的 d 軌域電子。磁鐵礦在晶體結構上屬於反尖晶石結構，不同價態鐵離子在晶體中排列的位置不一樣 ($[\text{Fe}^{3+}]^{\text{I}}[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]^{\text{O}}\text{O}_4$)。由於 T 位鐵離子與 O 位鐵離子磁矩反向排列，導致 Fe^{3+} 的磁矩互相抵銷，磁鐵礦整體磁性是由 Fe^{2+} 的磁矩所提供，也就是具有亞鐵磁性，因此磁鐵礦可吸住鐵屑或被磁鐵所吸引。

磁鐵礦是很普遍的礦物，在台灣大屯火山群的安山岩中、台灣北部和西部海岸的海砂中、花蓮和台東的河砂中、中央山脈變質岩中都找得到磁鐵礦。要蒐集磁鐵礦的方法很簡單，只要把磁鐵靠近採集處就行了，因為磁鐵會吸引住具有磁性的黑色磁鐵礦。天然的磁鐵礦是煉鋼或煉鐵的原料之一，也可以當作黑色顏料，用於水泥著色或建築上色。因為它的硬度大，也可以做為拋光劑或研磨劑使用。磁鐵礦是天然的磁性材料，經過純淨化處理可以用在錄音用的磁帶上。

自然界中的奈米磁鐵礦

天然的磁鐵礦是由無機作用所形成的，但在火星上，卻發現疑似由微生物作用所形成的磁鐵礦微粒。在我們所居住的地球上，也發現「磁菌」(magnetotactic bacterium)

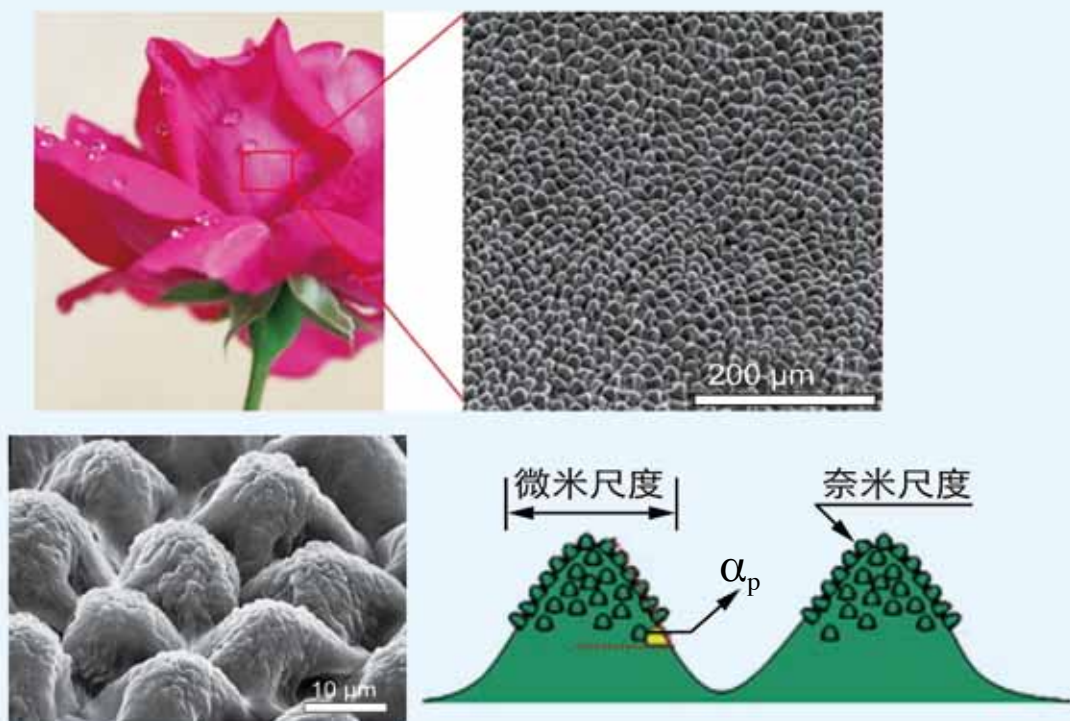


奈米尺寸的磁鐵礦

體內含有奈米磁鐵礦，這些奈米磁鐵礦成為磁菌的導航系統。

地球上的「磁菌」體內有「磁鐵礦微粒子」，每個粒子大小是 50 ~ 100 奈米（一奈米等於十億分之一公尺），而且純度高於一般由無機作用形成的天然磁鐵礦。這項發現意味著磁鐵礦也可以藉由微生物作用而形成。地球本身是一個大磁場，因此磁菌會把體內 10 ~ 20 個磁鐵礦微粒子排列成鏈狀，然後利用這些鏈狀的奈米磁鐵礦做為行進時的導航系統。

美國航空暨太空總署在南極大陸發現了「火星隕石 Allen Hills 84001」，研究小組認為這顆隕石中含有生命的痕跡，因為這顆隕石中有疑似由微生物製造而形成的



玫瑰花瓣上的奈米粒結構（圖片來源：Y.M. Park, M. Gang, Y.H. Seo, B.H. Kim (2011) *Thin Solid Films*, 520, 362-367.）

磁鐵礦晶體。藉由電子顯微鏡觀察，這些磁鐵礦微粒包裹在火星隕石岩體中，因此科學家表示這些磁鐵礦微粒來自火星。又由於它跟地球上磁菌所形成的奈米磁鐵礦微粒一樣，呈現長鏈狀排列且外圍有薄膜包覆，因此美國航空暨太空總署的科學家相信這類型的細菌必然曾經存在於火星上，即火星上曾經有「生命」。

磁菌體內的奈米磁鐵礦、火星隕石中所發現的磁鐵礦奈米微粒，都證明自然界中存在著天然形成的奈米礦物。其他例子包括中洋脊玄武岩中發現具有奈米晶粒的鈦鐵氧化物礦物、星系間大紅射線是太空中奈米鑽石所引起的、台東縣東河的麥飯石中含有奈米級的蒙脫石和玉髓等。又如

玫瑰花因為花瓣上具有奈米粒的排列結構，讓水珠在低角度下仍然可以附著在花瓣上而不掉落；貝殼（成分是碳酸鈣、硬度是3）理論上很容易受到外力作用而損壞，但因表面具有規則排列的奈米結構，使得貝殼不容易被破壞。

奈米磁鐵礦的特性

天然磁鐵礦是亞鐵磁性的礦物，奈米等級的磁鐵礦則屬於超順磁性。當礦物尺寸小到奈米等級時，它的物理、化學性質都會改變，例如：比表面積增加（表面效應）；磁特性、化學活性改變（小尺寸效應）；電子能隙隨晶粒變小而增加（量子

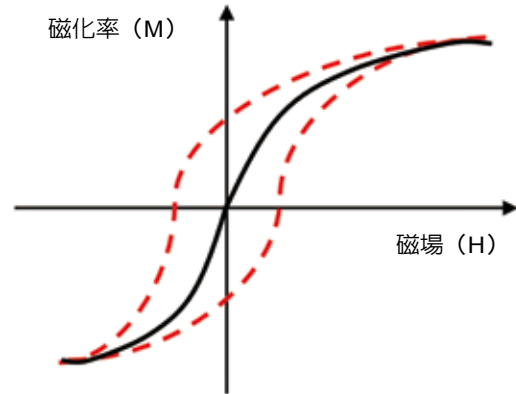
尺寸效應)等,使得奈米等級的礦物可以應用的範圍也不一樣。

磁鐵礦變成奈米磁鐵礦後,除了比表面積大幅提升外,它的磁性更由原本的亞鐵磁性轉變成超順磁性。當晶體小到每個晶粒中只有一個磁區時,一個晶粒內所有原子的磁矩會受到熱擾動的影響,使得它們的磁矩無法指向同一方向,而呈現凌亂無章的順磁性排列。這種因尺寸變小所造成的順磁特性稱為超順磁性。

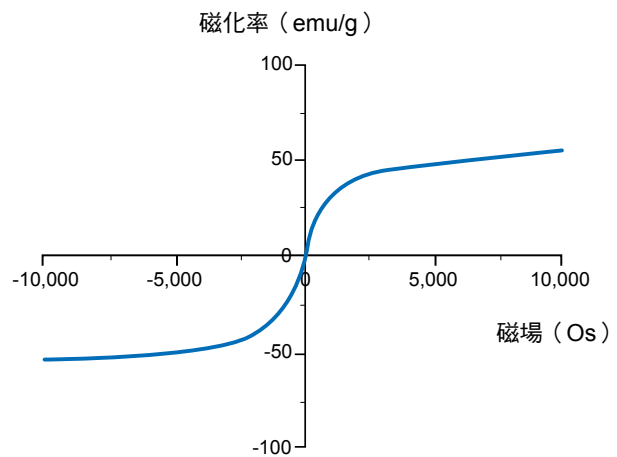
上面提到的「表面效應」,是指固體表面的原子數和總原子數的比值隨粒徑變小而急遽增加後所引起的性質變化。以奈米銅為例,粒徑由 100 奈米縮小至 1 奈米時,比表面積由 $6.6 \text{ m}^2 / \text{g}$ 變成 $660 \text{ m}^2 / \text{g}$;表面能則從 $590 \text{ J} / \text{mol}$ 變成 $59,000 \text{ J} / \text{mol}$ 。材料表面原子和內部原子因所處的環境不同,而具有不同的表面能和化學活性。表面原子數增加會導致原子配位數不足、表面能提高,這時表面原子處於不穩定狀態,容易和外界環境反應,造就了奈米礦物具有極佳的吸附性和催化活性。

「小尺寸效應」則是指當材料小至奈米尺寸時,它的晶體周期排列特性會被破壞,導致材料的物理和化學性質呈現新的面貌。例如:金的熔點約攝氏 1 千度,奈米金的熔點卻是攝氏 3 百度;金屬鐵具有鐵磁性,奈米金屬鐵則呈現超順磁性;奈米銅的強度比普通銅高 5 倍等。材料因為尺寸奈米化後,徹底改變了它原本的晶體結構,進而改變了它的物理、化學性能。小尺寸效應提供了材料領域一個新的契機,藉由改變材料的尺寸可創造出新的功能性材料。

「量子尺寸效應」則是指當晶體粒徑縮小至奈米等級時,晶體的能帶結構會產



磁化率和磁場間的關係圖,黑色線是超順磁性,紅色虛線是鐵磁性或亞鐵磁性。



奈米磁鐵礦的超順磁性曲線

生變化,而且能帶結構中的價帶和導帶間的能隙變寬,這種變化產生了很多不同的光學效應。例如:奈米鉑(Pt)對可見光的反射率比金屬鉑還低,因此它對可見光具有強吸收性,以至於奈米鉑呈現黑色,而非一般常見金屬鉑的白金顏色。碳矽石(SiC)對紅外線的吸收頻率是 774 cm^{-1} ,但奈米碳矽石因量子尺寸效應使得價帶和導帶間的能隙變大,進而對紅外線的吸收頻率變成 794 cm^{-1} 。

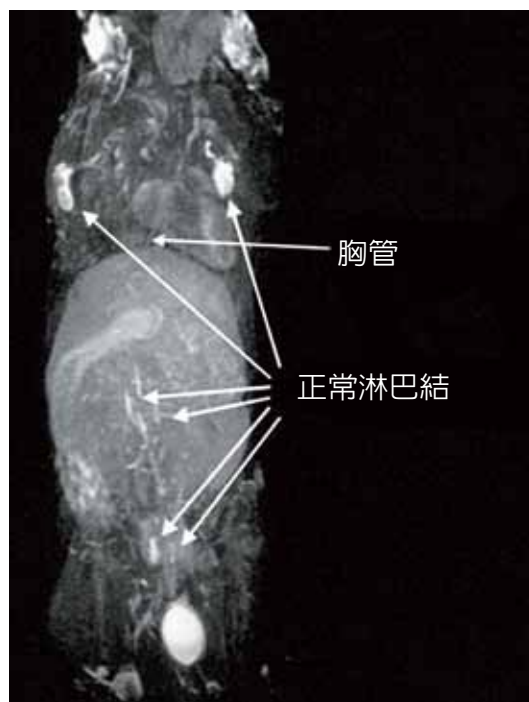
磁鐵礦是最早發現的磁性物質之一，當它的尺寸小至奈米級時，許多應用便接踵而至。例如奈米磁鐵礦可做為隱形飛機的塗料、磁性導引的靶向治療藥引子等。

奈米磁鐵礦的應用

磁鐵礦是最早發現的磁性物質之一，當它的尺寸小至奈米級時，許多應用便接踵而至。例如奈米磁鐵礦可做為重金屬的吸附劑、隱形飛機的塗料、核磁共振的顯影劑、磁性導引的靶向治療、癌症熱治療的藥引子等。

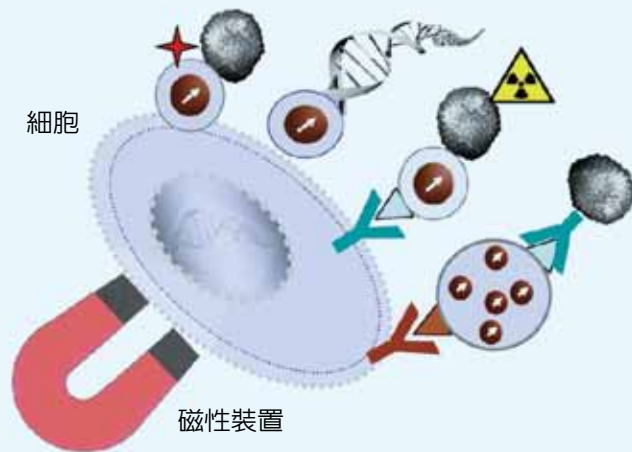
當磁鐵礦尺寸縮小到奈米等級時，因為粒徑變小、比表面積增大，所以可吸附重金屬的位置增加。再加上因表面原子數目增多，表面能也迅速增高，使得表面原子具有很強的活性，很容易和重金屬結合。奈米磁鐵礦內部含有二價的鐵離子，當它吸附六價的鉻金屬離子時，會產生電子轉移的機制，即二價鐵離子會氧化成三價鐵離子，而讓高毒性的六價鉻離子轉變成低毒性的三價鉻離子。這過程不但達到吸附重金屬的目標，還讓重金屬的毒性大大地降低，因此奈米磁鐵礦是深具實用潛力的吸附劑。

奈米磁鐵礦也可用來當做隱形飛機的塗料。奈米磁鐵礦有高的比表面積，而且對雷達訊號或紅外線波段有良好的吸收性能，因此當紅外線或雷達電磁波跟塗附在飛機表面的奈米磁鐵礦交互作用時，奈米磁鐵礦內部的磁矩會順著外界電磁波的磁場方向排列。當電磁波的磁場隨頻率轉換時，奈米磁鐵礦便會隨之產生磁滯效應，消耗紅外線或雷達電磁波的能量，進而讓紅外線或雷達的信號減弱，就好像讓飛機穿了一層隱形衣一樣，因而偵測不到飛機的行蹤。



奈米磁鐵礦可用來當作核磁共振顯影劑，亮點處是老鼠的主要淋巴結，這種明顯對比的影像可提高早期發現組織病變的機率。（圖片來源：H. Kobayashi, S. Kawamoto, R.A. Star, T.A. Waldmann, Y. Tagaya, M.W. Brechbiel (2003) *Cancer Research*, 63, 271-276.）

奈米磁鐵礦本身無毒性，對生物的相容性高，因此可應用在生物醫學上。一般顯影劑的功能是為了增強不同組織間的明暗對比，也就是把病變患部和正常組織部位的對比凸顯出來。奈米磁鐵礦因為含有未成對的d軌域電子，具備超順磁性的特性，因此可用來改變特定組織內水分子的鬆弛時間，並提高和其他組織部位間鬆弛時間的差異性，進而提升不同組織間的明暗對比，適合當作核磁共振的顯影劑。



磁性導引的靶向治療是以奈米磁鐵礦攜帶治療癌症的藥物，再利用外加磁場把奈米磁鐵礦導引至欲治療的患部。(圖片來源：C. Plank, O. Zelphati, O. Mykhaylyk (2011) *Advanced Drug Delivery Reviews*, 63,1300-1331.)

目前腫瘤或癌症的藥物治療方式，都是以口服或注射的方式投入患者體內，但藥物進入人體中會被血液稀釋，或藥物並非全部集中到欲治療的患部，造成治療效果大打折扣。磁性導引的靶向治療，就是以奈米磁鐵礦攜帶治療腫瘤或癌症的藥物，再利用外加磁場把具超順磁性的奈米磁鐵礦導引至欲治療的患部（由外加磁場來局限藥物在身體內分布的位置）。這種方式可以使藥物不向外流竄，且集中在欲治療的患部，因而可降低藥劑的使用量。如此一來，藥物也比較不會留置在正常組織部位而產生不良的副作用。

奈米磁鐵礦因具有超順磁性，如果技巧性地改變外加磁場，在體內患部的奈米磁鐵礦會因外來電磁波的感應而產生振動，進而釋放熱量，達到對患部產生高溫加熱的效果。一般病變的細胞對高溫的承受力較低，在高溫作用下會凋零，但正常細胞所受到的影響較小，因此奈米磁鐵礦可成為腫瘤或癌症的熱治療劑。奈米磁鐵礦搭



藍色顆粒是奈米磁鐵礦，兩側有外加的振盪磁場，奈米磁鐵礦可做為腫瘤或癌症熱治療的藥引子。(圖片來源：S.F. Medeiros, A.M. Santos, H. Fessi, A. Elaissarib (2011) *International Journal of Pharmaceutics*, 403, 139-161.)

配外加磁場的磁導引，可以把藥物集中在患部而達到靶向治療的目的，若又加上外在磁場振盪所產生的高溫加熱來殺死癌細胞，便可雙管齊下，提高癌症的治癒率。

陳燕華
成功大學地球科學系