

# 化学组分和热处理温度对 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒的磁性能影响

曹世贺, 王 军\*

(宁波大学 理学院, 浙江 宁波 315211)

**摘要:** 采用化学共沉淀法和热处理过程制备  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒. 研究了 Co 化学组分与热处理温度对纳米粒子相结构、穆斯堡尔谱与磁性的影响. 结果表明: 随 Co 组分的增加和热处理温度的升高, 纳米粒径逐渐变大; 在平均粒径为 11 nm 样品中, 超顺磁性颗粒与亚铁磁性颗粒的比例为 0.16; 热处理对  $\text{Fe}^{3+}$  离子分布有较大影响; 随粒径尺寸的增大, 其矫顽力和饱和磁化强度均增大.

**关键词:**  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒; Co 组分; 穆斯堡尔谱

中图分类号: TM277.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-5132 (2011) 03-0100-04

近年来, 由于尖晶石型纳米铁氧体良好的电性能, 被广泛应用于信息存储系统、医疗诊断技术、磁流体技术、磁致热与致冷和靶向药物传递等领域<sup>[1]</sup>.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒是一种常用的混合尖晶石型纳米铁氧体材料, 具有相当大的机器强度、较高的矫顽力、适中的饱和磁化强度和非常稳定的化学性质, 其在高密度记录材料的应用上备受关注<sup>[2]</sup>. 同时, 在医学方面(磁性制导药物输送、DNA 分离、磁共振成像对比和热疗等)也有着非常广阔的应用前景<sup>[3-7]</sup>. 因此制备出性能优良的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒成为研究的热点.

$\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的合成方法有很多, 包括化学共沉淀法<sup>[8-9]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[10]</sup>、水热法<sup>[11]</sup>等. 其中化学共沉淀法由于具有工艺过程简单、控制好、产量大、产物颗粒小且性能稳定等特点得到广泛应用. 笔者利用化学共沉淀法, 通过控制溶液中 Co 组分和后续热处理温度, 制备出不同粒径尺寸的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒. 并通过 X 射线衍射(XRD)、穆斯堡尔谱、振动样品磁强计(VSM)研究反应物中 Co 组分及后续热处理温度对样品磁性能的影响.

## 1 实验

### 1.1 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒制备

将一定化学计量比  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

加入 20 mL 去离子水中, 使溶液中  $\text{Co}^{2+}$  离子和  $\text{Fe}^{3+}$  离子的浓度分别为 0.05 和 0.1  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 搅拌均匀并加热到 90  $^{\circ}\text{C}$ , 再将一定量的 NaOH 溶液加入上述溶液中, 使溶液 pH 为 12~13, 磁力搅拌 1 h; 加入油酸, 使溶液的 pH 降到 9~10, 再将反应温度调节到 70  $^{\circ}\text{C}$ , 保持搅拌 0.5 h; 加入一定量稀盐酸溶液, 使溶液的 pH 继续下降到 6~7, 此时溶液中有黑色沉淀析出, 然后用去离子水在 60  $^{\circ}\text{C}$  状态下搅拌洗涤 3 次, 再反复用正己烷和丙酮洗涤、离心(2 500  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 最后在氮气保护下, 35  $^{\circ}\text{C}$  干燥 24 h, 得到黑色粉末样品 C1, 即为  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒. 改变溶液中  $\text{Co}^{2+}$  离子(0.4  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )和  $\text{Fe}^{3+}$  离子(0.8  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )的浓度, 重复上述实验步骤, 得到样品 C2. 分别在 600 和 870  $^{\circ}\text{C}$  下对样品 C1 热处理 2 h, 得到样品 C3 和 C4.

### 1.2 样品性能及表征

利用德国布鲁克公司/Bruker AXS(D8 Advance)多晶 X 射线衍射(XRD)仪( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=0.15418 \text{ nm}$ , 扫描范围  $2\theta$  为  $25^{\circ}\sim 70^{\circ}$ , 扫描步长为  $0.015^{\circ} \cdot \text{s}^{-1}$ )对样品进行 X 射线分析, 用德国 Wissoft 2003 型穆斯堡尔谱仪( $^{57}\text{Co}$  放射源)在室温下测量样品的穆斯堡尔谱, 并利用 Wissoft 2003 (Version 1.01.19) 软件对谱图进行拟合分析, 用南京大学仪器厂振动样品磁强计对样品进行磁性能分析.

收稿日期: 2011-03-28.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://3xb.nbu.edu.cn>

基金项目: 国家自然科学基金(10874095).

第一作者: 曹世贺(1984-), 男, 辽宁鞍山人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 磁性纳米材料. E-mail: bdcsh52412@yahoo.cn

\*通讯作者: 王 军(1969-), 男, 江西宜春人, 副教授, 主要研究方向: 纳米材料. E-mail: wangjun2@nbu.edu.cn

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为样品 C1、C2、C3、C4 的 XRD 衍射谱图。由图中可见, 所有样品的衍射峰均属于尖晶石结构 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒。图中没有发现任何杂相衍射峰, 表明所有样品均为纯相, 其中 5 个较强的衍射峰分别为(220)、(311)、(400)、(511)、(440)。此外可以看出, 随着 Co 组分增加和后续热处理温度的升高, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的衍射峰峰宽变窄、峰强变大, 表明样品的晶型趋于成熟、粒径逐渐变大。

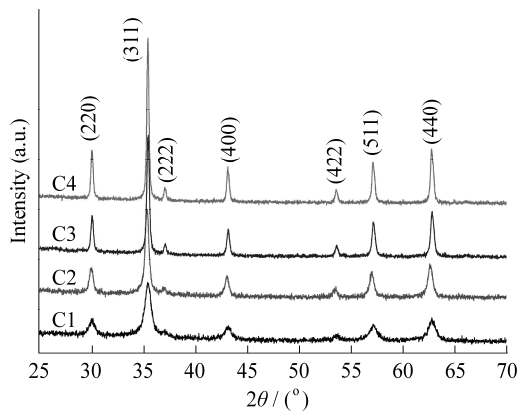


图 1 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的 XRD 谱图

对样品 XRD 图中的(311)峰进行高斯拟合得到半高宽(HFMW), 并可根据 Scherrer 公式可以估算样品的平均粒径:

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta,$$

其中,  $K = 0.89$ ;  $\lambda = 0.1798$ ;  $\beta$  为半高宽;  $\theta$  为衍射角。估算结果见表 1。

表 1 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的平均粒径

样品	C1	C2	C3	C4
粒径尺寸/nm	11	19	28	32

### 2.2 穆斯堡尔谱分析

图 2 为室温下测得样品 C1(平均粒径为 11 nm)的穆斯堡尔谱, 当谱图被拟合成 2 套六线峰和 1 套双峰的时候, 误差最小, 拟合参数(同质异能移、超精细场、子峰的相对面积)见表 2。谱图中的 2 套六线峰代表尖晶石铁氧体的亚铁磁性, 其中 1 套对应 A 位(四面体相)的 Fe<sup>3+</sup>离子, 另外 1 套对应 B 位(八面体相)的 Fe<sup>3+</sup>离子, 相应的同质异能移为 0.30 和 0.34 mm·s<sup>-1</sup>, 相应的超精细场分别为 45.3 T 和 41.87 T, 其结果与文献[12](平均粒径为 12.6 nm)一致。从

表 2 中可以看出, A 位的同质异能移(0.30 mm·s<sup>-1</sup>)要小于 B 位的同质异能移(0.34 mm·s<sup>-1</sup>), 其原因是由于 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒为混合尖晶石结构, 一部分 B 位的 Fe<sup>3+</sup>离子占据 A 位, 从而使 A 位共价键增大, 结果导致 S 层电子密度增大, 同质异能移减小<sup>[13]</sup>。从 C1 谱图还可以看到样品具有代表超顺磁性的双峰<sup>[14-15]</sup>, 而样品 C4(平均粒径为 32 nm)的谱图中并未发现, 说明样品 C1 中还含有小于超顺磁临界尺寸的颗粒。目前超顺磁临界尺寸尚未确定, Yang 等人<sup>[16]</sup>认为其范围在 10~12 nm 之间。其产生的原因是当粒径的尺寸小于超顺磁临界尺寸时, 热扰动将超过各向异性能量, 从而导致样品的磁化方向转变, 并产生超顺磁弛豫现象<sup>[17]</sup>。样品中表现为超顺磁性和亚铁磁性颗粒的比例还可以通过双峰和 2 套六线峰的相对面积来计算, 而计算结果为 0.16, 也因此表明样品中含超顺磁性颗粒和亚铁磁性颗粒的比为 0.16。

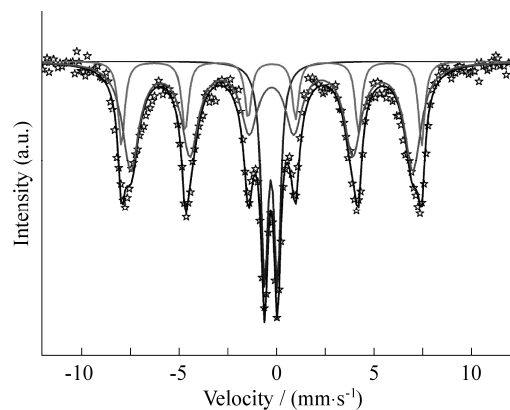


图 2 样品 C1 的穆斯堡尔谱图

表 2 样品 C1 和 C4 的穆斯堡尔谱拟合参数

样品	相位	同质异能移/(mm·s <sup>-1</sup> )	超精细场/T	相对面积/%	阳离子分布
C1	A	0.30	45.30	27.0	(Co <sub>0.35</sub> Fe <sub>0.65</sub> )
	B	0.34	41.87	59.1	[Co <sub>0.65</sub> Fe <sub>1.35</sub> ]O <sub>4</sub>
	C	0.35	-	13.9	
C4	A	0.29	48.00	16.5	(Co <sub>0.65</sub> Fe <sub>0.35</sub> )
	B0	0.34	50.56	19.8	[Co <sub>0.35</sub> Fe <sub>1.65</sub> ]O <sub>4</sub>
	B1	0.34	48.09	28.8	
	B2	0.34	46.01	24.2	
	B3	0.34	42.76	11.6	

图 3 为室温下测得样品 C4 的穆斯堡尔谱, 该

谱图被拟合成 5 套六线峰<sup>[18]</sup>, 拟合参数同样见表 2. 5 套峰中同质异能移较小的 1 套六线峰对应 A 位的  $\text{Fe}^{3+}$  离子, 其他 4 套峰对应 B 位的  $\text{Fe}^{3+}$  离子. 从表 2 中还可以看出, 经过 870 °C 热处理后样品 A 位的同质异能移为  $0.29 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , B 位的同质异能移分别为  $0.34 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , 较热处理前变化不大. A 位的超精细场为 48.0 T, B 位的超精细场分别为 50.56 T, 48.09 T, 46.01 T, 42.76 T, 比热处理前样品 C1 的超精细场大, 说明热处理可以导致样品的超精细场变大. A 位的铁离子比例可以下式进行计算:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{f_A}{f_B} \left( \frac{x}{2-x} \right),$$

其中,  $I_A$  和  $I_B$  分别代表 A 位的 1 套六线峰和 B 位 4 套六线峰的相对面积;  $f_A / f_B$  代表 A 位和 B 位的无反冲分数比, 室温下通常取 0.94<sup>[19-20]</sup>. 通过计算, 样品 C1 的 A 位  $\text{Fe}^{3+}$  离子约为 0.65, 离子的分布情况为  $(\text{Co}_{0.35}\text{Fe}_{0.65})[\text{Co}_{0.65}\text{Fe}_{1.35}]\text{O}_4$ , 而 C4 的 A 位  $\text{Fe}^{3+}$  离子约为 0.35, 离子的分布情况为  $(\text{Co}_{0.65}\text{Fe}_{0.35})[\text{Co}_{0.35}\text{Fe}_{1.65}]\text{O}_4$ , 样品 A 位  $\text{Fe}^{3+}$  离子所占的比例较热处理前减小.

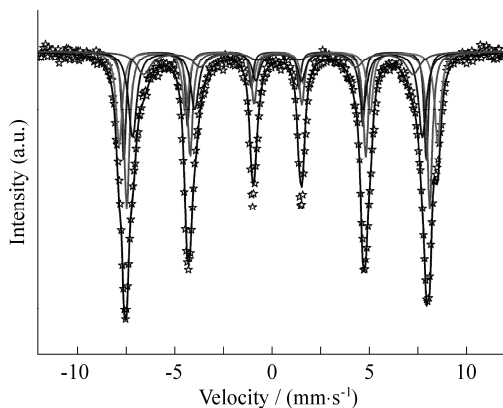


图 3 样品 C4 的穆斯堡尔谱图

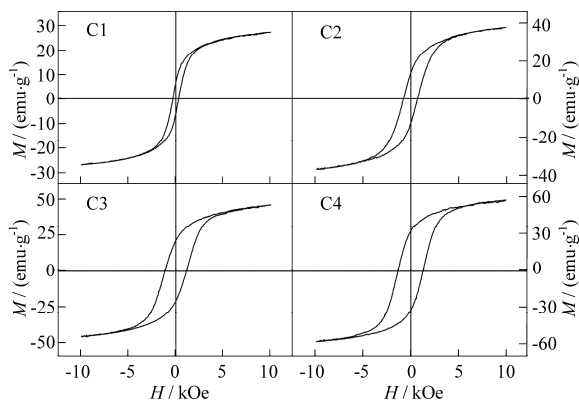


图 4  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的磁滞回线

### 2.3 VSM 分析

图 4 为样品 C1、C2、C3、C4 的磁滞回线. 从中可以看出, 随着反应物中 Co 组分的增加和后续热处理温度的升高, 样品的饱和磁化强度逐渐增大. 主要原因是粒径较小、结晶性较差的颗粒表面原子比例大且配位不饱和, 有很强的热扰动性, 从而导致原子处于不稳定的无序状态<sup>[21]</sup>. 从图 4 中还可看出, 热处理对  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的离子分布有很大的影响, 和穆斯堡尔谱讨论的结果一致.

### 3 结论

利用化学共沉淀法, 通过控制反应物中 Co 组分和热处理温度, 得到了粒径不同的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒. 当反应物中  $\text{Co}^{2+}$  离子的浓度为  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 产物平均粒径尺寸约为 11 nm. 穆斯堡尔谱分析表明, 该样品的粒径尺寸有一定的分布, 样品中超顺磁性颗粒和亚铁磁性颗粒的比例为 0.16. 另外热处理前, 样品中 A 位  $\text{Fe}^{3+}$  离子约为 0.65, 热处理后约为 0.35, 表明热处理对  $\text{Fe}^{3+}$  离子的分布有很大影响, 与 VSM 研究结果一致. 此外, VSM 研究结果表明, 矫顽力和饱和磁化强度随着粒径的增大而增大.

#### 参考文献:

- [1] Kim C H, Myung Y, Cho Y J, et al. Electronic structure of vertically aligned Mn-doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanowires and their application as humidity sensors and photodetectors [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(17):7085-7090.
- [2] Wang Y C, Ding J, Yi J B, et al. High-coercivity co-ferrite thin films on (100)- $\text{SiO}_2$  Substrate[J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(14):2596-2598.
- [3] Pankhurst Q A, Connolly J, Jones S K, et al. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2003, 36:R167-R181.
- [4] Jacob J, Khadar M A. Investigation of mixed spinel structure of nanostructured nickel ferrite[J]. *Journal of applied physics*, 2010, 107:11431001-11431010.
- [5] Mu Qingxin, Li Zhenwei, Li Xi, et al. Characterization of protein clusters of diverse magnetic nanoparticles and their dynamic interactions with human cells[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(14):5390-5395.
- [6] Joshi H M, Lin Y P, Aslam M, et al. Effects of shape and size of cobalt ferrite nanostructures on their MRI contrast and thermal activation[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(41):

- 17761-17767.
- [7] Kim D H, Nikles D E, Johnson D T, et al. Heat generation of aqueously dispersed  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles as heating agents for magnetically activated drug delivery and hyperthermia[J]. *J Magn Magn Mater*, 2008, 320(19): 2390-2396.
- [8] Sato T. Formation and magnetic properties of ultrafine spinel ferrites[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1970, 6(3):795-799.
- [9] Kim Y I, Kim D, Lee C S. Synthesis and characterization of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method[J]. *Physica B*, 2003, 337(1/4):42-51.
- [10] Meron T, Rosenberg Y, Lereah Y, et al. Synthesis and assembly of high-quality cobalt ferrite nanocrystals prepared by a modified sol-gel technique[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, 292:11-16.
- [11] Ji G B, Tang S L, Ren S K, et al. Simplified synthesis of single-crystalline magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanorods by surfactant-assisted hydrothermal process[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 270(1/2):156-161.
- [12] Xiao Shunhua, Luo Kun, Zhang Lin. The structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles formed in situ in silica matrix[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 123(2/3):385-389.
- [13] Greenwood N N, Gibb T G. *Mossbauer spectroscopy*[M]. London: Chapman and Hall, 1971:266.
- [14] Yang Hua, Zhao Lijun, Yang Xuwei, et al. The synthesis and the magnetic properties of  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -doped Ni-Mn ferrites Nanoparticles[J]. *J Magn Magn Mater*, 2004, 271(2/3):230-236.
- [15] Ferreira T A S, Waerenborgh J C, Mendonça M H R M, et al. Structural and morphological characterization of  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  spinels prepared by a coprecipitation Method[J]. *Solid State Sciences*, 2003, 5(2):383-392.
- [16] Dong Xiaoping, Chen Hangrong, Zhao Wenru R, et al. Synthesis and magnetic properties of mesostructured  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Carbon}$  composites by a co-casting method[J]. *Chem Mater*, 2007, 19(14):3484-3490.
- [17] Morup S, Dumesic J A, Topsøe H. In *Mossbauer spectroscopy applications*[M]. New York: Cohen R L, 1990.
- [18] Rondinone A J, Liu Chao, Zhang Z J. Determination of magnetic anisotropy distribution and anisotropy constant of manganese spinel ferrite nanoparticles[J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105(33):7967-7971.
- [19] Šepelák V, Baabe D, Litterst F J, et al. Structural disorder in the high-energy milled magnesium ferrite[J]. *J Appl Phys*, 2002, 88(10):5884-5893.
- [20] Šepelák V, Baabe D, Becker K D, et al. Mössbauer studies in the mechanochemistry of spinel ferrites[J]. *J Mater Synth Process*, 2000, 8(3/4):155-166.
- [21] Chiu W S, Radiman S, Abd-Shukor R, et al. Tunable coercivity of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles via thermal annealing treatment[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 459(1/2):291-297.

## Influence of Chemical Composition and Calcination Temperature on Magnetic Properties of $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Nanoparticles

CAO Shi-he, WANG Jun\*

( Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China )

**Abstract:**  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles are prepared by chemical coprecipitation and subsequent heat treatment approach. The influence of Co composition and calcination temperature on phase structure, Mössbauer Spectra and Magnetic Properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles is investigated. The results show that larger Co composition and higher calcination temperatures result in bigger mean crystallite size. The ratio of the superparamagnetic and ferrimagnetic fractions of sample with average grain size 11 nm is estimated at 0.16. Besides, the calcination temperature has significant impact on the A-site and B-site coordination of  $\text{Fe}^{3+}$  ions. VSM studies indicate that the coercivity and saturation magnetization of samples increase as the mean crystallite size increases.

**Key words:**  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles; Co composition; Mössbauer spectra

( 责任编辑 章践立 )