

纳米 Fe_3O_4 及钴离子掺杂 Fe_3O_4 : 有机碱共沉淀制备和磁性质

杨宇翔^{*,1} 张莉苹¹ 梁晓娟² 魏 静¹ 邰伟伟¹ 贾祥臣¹ 刘向农³

(¹ 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237)

(² 大连海事大学, 大连 116021)

(³ 扬州大学测试中心, 扬州 225009)

摘要: 以有机碱四甲基氢氧化铵(TMAH)为沉淀剂合成了纳米 Fe_3O_4 和 Co^{2+} 掺杂的纳米 Fe_3O_4 粒子。分别讨论了碱用量, 铁盐溶液浓度, 反应温度, 有机碱及 PEG-4000 的分散性等因素对纳米 Fe_3O_4 的形貌影响。结果表明, 所合成的纳米 Fe_3O_4 为 30 nm 左右的反尖晶石型面心立方结构, 有机碱除了起沉淀剂作用, 还能够提高纳米 Fe_3O_4 的分散性。本文还讨论了不同 Co^{2+} 掺入量的纳米 Fe_3O_4 粒子的磁性质, 结果表明 Co^{2+} 掺杂的纳米 Fe_3O_4 粒子的矫顽力在不同掺入量的下有较大的改变。当 Co^{2+} 掺入量为 10.0% 时, 纳米 Fe_3O_4 的矫顽力达到最大值, 为 1 628 Oe。

关键词: 纳米 Fe_3O_4 ; Co^{2+} 掺杂; 共沉淀; 磁性质; 高矫顽力

中图分类号: O614.81⁺1; O614.82⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2010)04-0668-09

Nano- Fe_3O_4 and Co^{2+} Doped Nano- Fe_3O_4 : Synthesis with Coprecipitation Using TMAH and Magnetic Properties

YANG Yu-Xiang^{*,1} ZHANG Li-Ping¹ LIANG Xiao-Juan² WEI Jing¹

HUAN Wei-Wei¹ JIA Xiang-Chen¹ LIU Xiang-Nong³

(¹Department of Chemistry, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237)

(²Dalian Maritime University, Dalian, Liaoning 116021)

(³Analysis Test Center, Yangzhou University, Yangzhou, Jiangsu 225009)

Abstract: Fe_3O_4 nanoparticles and Co^{2+} doped Fe_3O_4 nanoparticles were synthesized by co-precipitation method using tetramethylammonium hydroxide(TMAH) as precipitant. The influence factors such as alkali concentration, iron salt solution concentration, reaction temperature and dispersant agents were studied on the morphologies of Fe_3O_4 nanoparticles. The synthesized Fe_3O_4 nanoparticles are cubic spinel Fe_3O_4 crystal with an average diameter of 30 nm. The results also show that the addition of the dispersant agent (PEG-4000) can improve the dispersibility of nanoparticles. The magnetic properties of Fe_3O_4 nanoparticles doped with different amount of Co^{2+} were also studied. The results indicate that the coercivity for Co^{2+} doped nanoparticles is greatly improved. The coercivity of Co^{2+} doped Fe_3O_4 nanoparticles reaches to the maximum of 1 628 Oe when the Co^{2+} doping is 10%.

Key words: Fe_3O_4 nanoparticles; Co^{2+} doped; Co-precipitation; magnetic properties; high coercivity

四氧化三铁(Fe_3O_4)是一种重要的尖晶石类铁氧化物, 是最为广泛应用的软磁性材料之一, 常用作记录材料、磁流体材料, 磁性高分子微球, 电子材料等, 其

在生物技术和靶向药物方面有着很好的应用前景^[1-4]。制备纳米 Fe_3O_4 常用的方法有: 溶剂热合成^[5-6], 一步法自组装^[7], 微乳法^[8], 热分解法^[9]和共沉淀法^[10-11]。

收稿日期: 2009-07-20。收修改稿日期: 2010-01-14。

国家自然科学基金(No.20971043 和 No.20577010)及吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yuxyang@online.sh.cn

第一作者: 杨宇翔, 男, 44 岁, 教授; 研究方向: 纳米材料, 配位化学。

目前共沉淀方法合成纳米 Fe_3O_4 多采用氨水或氢氧化钠等无机碱作为沉淀剂,但制备的纳米粒子由于尺寸较小,极易团聚,限制了共沉淀法的应用。有机碱四甲基氢氧化铵(TMAH)在结构上由于存在4个甲基而增大了空间位阻效应,因此,本文以有机碱TMAH作为沉淀剂制备了分散性好,粒径约为30 nm的 Fe_3O_4 粒子,讨论了影响纳米 Fe_3O_4 粒子形貌的温度、碱用量、铁源浓度及分散剂等反应条件。

在 Co^{2+} 掺杂的纳米 Fe_3O_4 研究方面,Shemer^[13]以乙酰丙酮铁和钴为起始原料,在表面活性剂作用下,采用高温金属分解技术,合成了钴离子掺杂纳米 Fe_3O_4 ;García Cerda 等^[14]采用柠檬酸盐前驱体法合成了 CoFe_2O_4 纳米颗粒;Tago 等^[15]则采用 W/O 微乳法制备了 SiO_2 包覆 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 纳米颗粒;Chakrabarti 等^[16]采用湿化学合成了 Co^{2+} 掺杂的纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$;Giri 等^[17]以 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ /TMAH 为碱源,共沉淀法制备了 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 水基磁流体。除此之外,Tripathy 等^[18]研究了钴掺杂 Fe_3O_4 薄膜对 Fe_3O_4 的结构和磁性的影响,但以四甲基氢氧化铵(TMAH)为共沉淀剂,制备钴离子掺杂纳米 Fe_3O_4 未见报道。文章通过以TMAH为共沉淀剂掺入不同量的 Co^{2+} 获得 Co^{2+} 掺杂的纳米 Fe_3O_4 粒子,讨论了 Co^{2+} 掺杂浓度对磁性的影响,为合成特殊磁性能材料提供了参考方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$,氯化钴,聚乙二醇(PEG-4000),四甲基氢氧化铵(TMAH),无水乙醇,以上试剂均为 A.R. 级,国药集团化学试剂有限公司生产; $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A.R.),上海实验试剂有限公司生产。

X 射线粉末衍射(XRD)于室温下用 D/max 2550 VB/PC 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶 $K\alpha$ 线, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$,工作电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描范围 2θ 为 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率 $(2\theta)1^\circ\cdot\text{min}^{-1}$)测定。颗粒的形貌和尺寸采用 Tecnai-12 型(120 kV)透射电子显微镜(TEM)及 Hitachi s4800 型(200 kV)扫描电子显微镜进行观测,样品的红外光谱采用 Nicolet Impact 410 FTIR 红外光谱仪进行测定,采用电子能谱(EDS)测定掺杂物中 Co^{2+} 所占物质的量的百分比。VSM BHS-55 型振动样品磁强计对样品磁性进行测定。

1.2 纳米 Fe_3O_4 及 Co^{2+} 掺杂的纳米 Fe_3O_4 的合成

纳米 Fe_3O_4 粒子以 FeCl_3 和 FeCl_2 为原料,TMAH 作介质采用共沉淀法合成。首先取 8.00 mL

10%的 TMAH 溶液,转移至 100 mL 的三颈烧瓶中。然后称取 0.54 g $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.20 g $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($n_{\text{Fe}^{3+}}:n_{\text{Fe}^{2+}}=2:1$),溶于 10 mL 煮沸过的去离子水中,超声片刻,待铁盐充分溶解后转移至恒压滴液漏斗中。向三颈瓶中通入高纯氮气,以较高速度排气 15~20 min,然后调低气流速度,开启搅拌装置及控温装置,保持油浴温度在 30°C ,将铁盐溶液滴入三颈瓶中,速度保持在 $2\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,持续反应 3 h 后升温至 80°C ,陈化 1 h。反应结束后,以去离子水洗涤产物 3~4 次,置于真空干燥箱中 80°C 下干燥 3 h,干燥后的样品再置于管式炉中,在氮气气氛下 350°C 煅烧 3 h。

Co^{2+} 掺杂的纳米 Fe_3O_4 粒子的合成方法与纳米 Fe_3O_4 粒子基本相同。在铁源总的物质的量保持 3 mmol 不变的情况下,分别把不同量的 CoCl_2 作为 Co^{2+} 源在开始时加入 FeCl_3 和 FeCl_2 的混合溶液中。 Co^{2+} 的加入量与 $n_{\text{Fe}^{2+}}$ 和 $n_{\text{Fe}^{3+}}$ 总数成比例,分别为 2%, 5%, 10%, 15%, 18%, 20%, 30% 和 50%。所合成的 Co^{2+} 掺杂 Fe_3O_4 中, Co^{2+} 掺入量用 EDS 测定。

2 结果与讨论

对共沉淀法合成的纳米 Fe_3O_4 进行 XRD 分析,结果如图 1 所示,样品在 $2\theta=30.1^\circ, 35.5^\circ, 43.1^\circ, 53.4^\circ, 57.0^\circ$ 和 62.6° 处具有明显的特征衍射峰,这与文献^[19-21]报道的 XRD 结果是一致的,各衍射峰分别对应(220), (311), (400), (422), (511)和(440)晶面。这表明制备的产物为纳米 Fe_3O_4 (PDF 卡号为 79-0418),为反尖晶石型面心立方结构。

从样品的红外光谱图可以看出,在 $3\ 410\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰可能为 Fe_3O_4 表面 O-H 键的伸缩振动峰,在 $570\ \text{cm}^{-1}$ 处和 $1\ 620\ \text{cm}^{-1}$ 处有明显的 Fe-O 键

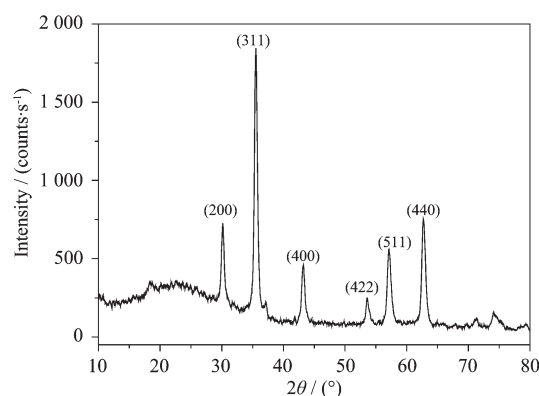


图1 共沉淀法制备的纳米 Fe_3O_4 的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of nano- Fe_3O_4 particles prepared with co-precipitation method

特征吸收峰,这表明合成的产物为纳米 Fe_3O_4 。

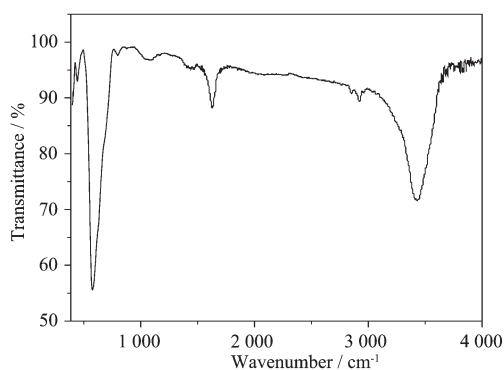


图 2 共沉淀法制备的纳米 Fe_3O_4 的红外光谱图

Fig.2 FTIR Spectrum of nano- Fe_3O_4 particles prepared with co-precipitation method

从图 3 中可以看出颗粒形貌呈方形结构, 粒径范围在 30 nm 左右, 此法合成的纳米 Fe_3O_4 颗粒较为分散, 晶形较好, 这是由于 TMAH 作为反应剂参与反应的同时, 能够在生成的纳米磁性粒子表面通过静电作用, 形成稳定的双电层^[22], 阻止了纳米磁粒间的相互偶极作用, 降低了纳米颗粒的表面能, 同时

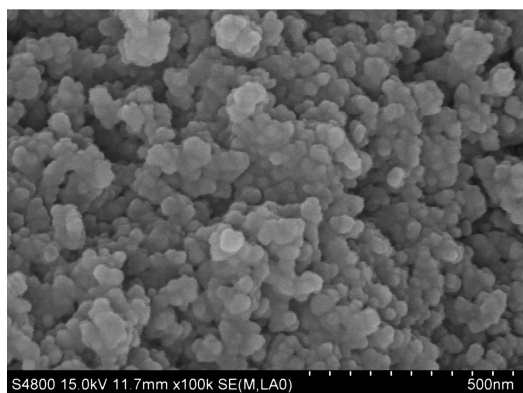


图 3 共沉淀法制备的纳米 Fe_3O_4 的 TEM 图

Fig.3 TEM image of nano- Fe_3O_4 particles prepared with co-precipitation method

由于 TMAH 结构中具有 4 个甲基, 具有较大的空间位阻, 进一步阻止的纳米粒子的长大。

为了进一步观测共沉淀法合成的纳米 Fe_3O_4 的表面形貌, 通过 SEM 对颗粒表面形貌进行了观察, 由图 4 可以看出, 产物呈近似方形结构, 颗粒大小较为均一, 粒子粒径范围在 30 nm 左右, 这和 TEM 观测的结果是一致的。

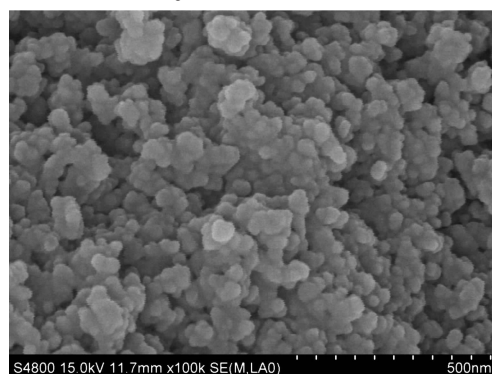


图 4 共沉淀法制备的纳米 Fe_3O_4 的 SEM 图

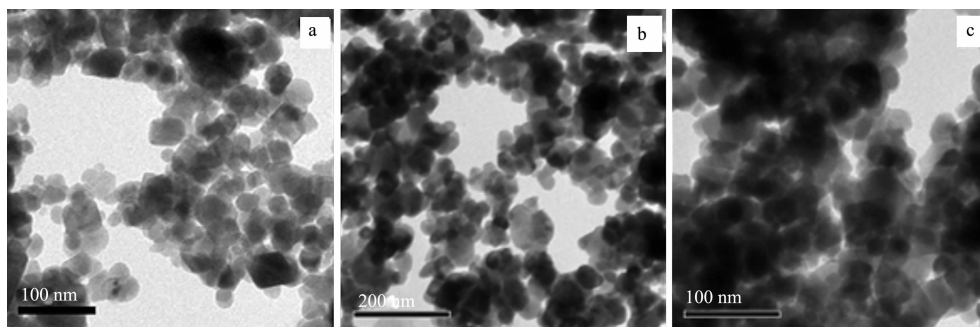
Fig.4 SEM image of nano- Fe_3O_4 prepared with co-precipitation method

2.1 不同反应温度对纳米 Fe_3O_4 形貌的影响

为了讨论最佳反应温度, 分别于 30, 60 和 80 °C 下采用共沉淀法合成了纳米 Fe_3O_4 颗粒, 其中 TMAH 浓度为 25%, 用量为 8 mL。从图 5 中可以看出, 随着温度的不断升高, 颗粒之间团聚程度也随之加剧。

30 °C 合成的颗粒分散性明显好于 60 和 80 °C 的颗粒分散性, 颗粒尺寸为 25~30 nm, 这表明 30 °C 下, 反应条件温和, 适宜颗粒生长。图中可以看出仍有部分颗粒团聚, 这可能是由于碱浓度稍高, 使得生成颗粒易于团聚。

反应温度升至 60 °C 时, 部分颗粒开始增大, 颗粒尺寸由 25 nm 左右增至 40 nm, 且出现了局部团



(a) 30 °C; (b) 60 °C; (c) 80 °C

图 5 不同反应温度下制备的纳米 Fe_3O_4 的 TEM 图

Fig.5 TEM images of nano- Fe_3O_4 particles at different temperatures

聚现象,这可能是由于温度升高后,使得产生的颗粒之间碰撞加剧,进而克服颗粒之间阻力团聚产生较大颗粒。

反应温度升至 80 ℃时,颗粒之间团聚现象加剧,出现类似交联状态,几乎无单分散粒子出现,这与微乳法实验中调节温度所得现象一致,说明纳米颗粒的形貌及尺寸受反应温度的影响。随着温度的升高,颗粒之间发生团聚的几率增大,故 30 ℃为最佳反应温度。

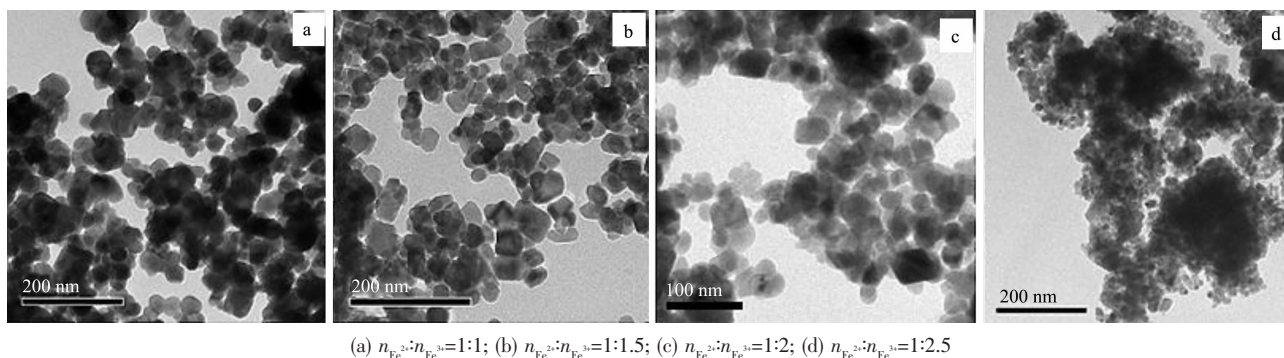


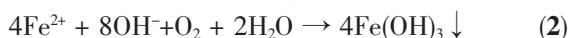
图 6 不同铁盐比例制备的纳米 Fe₃O₄ 的 TEM 图

Fig.6 TEM images of nano-Fe₃O₄ particles at different Fe²⁺ and Fe³⁺ molar ratios

理论上,当 Fe³⁺和 Fe²⁺的物质的量的比为 2:1 时,二者发生共沉淀作用。Fe³⁺离子和 Fe²⁺离子共沉淀过程可由下式表示:



当反应中 Fe²⁺相对过量时,多余的 Fe²⁺在有氧存在的情况下,会被氧化成 Fe(OH)₃:



当 Fe³⁺相对过量时,多余的 Fe³⁺则直接生成 Fe(OH)₃ 沉淀。

由式(1)可知,当 $n_{\text{Fe}}=3$ mmol 时,理论上需要 8 mmol TMAH,实验中采用的是 8 mL 25%的 TMAH 溶液。因此,实验中所用 TMAH 的量,经计算为 21.4 mmol,远大于理论值,故可以为反应提供充分的碱源。

当 Fe²⁺与 Fe³⁺物质的量的比为 1:1 时,颗粒分散性不是很好,有部分团聚现象,从反应式中可以看出,由于反应中 Fe²⁺相对过量,实际参与生成 Fe₃O₄ 的 Fe²⁺为 0.75 mmol,多余的 0.75 mmol Fe²⁺在氮气存在环境下生成了 Fe(OH)₂ 沉淀,反应理论消耗碱量为 7.5 mmol,产生的 Fe₃O₄ 粒子较少,在过量碱的作用下发生团聚。在反应结束后,干燥时发现有部分样品呈暗红色,这可能是由于 Fe²⁺过量,在空气中长时间放置,多余的 Fe²⁺被氧化为 Fe³⁺[23]。

2.2 不同铁盐物质的量的比例对纳米 Fe₃O₄ 形貌的影响

在纳米 Fe₃O₄ 晶体中,Fe²⁺与 Fe³⁺的物质的量的比为 1:2,为了讨论不同比例的铁离子对反应的影响,固定 Fe 原子的总数为 3 mmol 不变,通过调节 Fe²⁺与 Fe³⁺的物质的量的比来探讨其对产物形貌的影响,几组条件下 Fe²⁺与 Fe³⁺的物质的量的比依次为:1:1,1:1.5,1:2 和 1:2.5,碱源为 8 mL 25%的 TMAH 溶液,TEM 观测结果如图 6 所示。

当 Fe²⁺与 Fe³⁺物质的量的比为 1:2 和 1:1.5 时,观察 TEM 结果,发现颗粒分散性都较好,颗粒尺寸约为 30 nm 左右,无明显团聚现象,这说明此两种条件为较合适的比例。其中 1:2 为 Fe²⁺与 Fe³⁺的理论比例,因此在此条件下合成时,Fe²⁺与 Fe³⁺最大限度的生成了 Fe₃O₄ 颗粒。当 Fe²⁺与 Fe³⁺物质的量的比为 1:1.5 时,比例与 1:2 较为接近,且在反应过程中即使混有少量空气,稍微过量的 Fe²⁺也会转化为 Fe³⁺从而最大限度的生成纳米 Fe₃O₄ 颗粒。

当 Fe²⁺与 Fe³⁺物质的量的比为 1:2.5 时,Fe³⁺过量,此时不同于 Fe²⁺过量的情况,多余的 Fe³⁺将直接生成 Fe(OH)₃ 沉淀团聚在已生成的纳米 Fe₃O₄ 颗粒周围,从而使得颗粒易于团聚长大,从图中可以看出,团聚现象较其他几种情况更为严重。

因此,为使反应充分进行,Fe²⁺与 Fe³⁺的物质的量的比为 1:2 是最佳反应比。下面实验选取 Fe²⁺与 Fe³⁺的物质的量的比为 1:2。

2.3 不同碱浓度对纳米 Fe₃O₄ 形貌的影响

TMAH 作为反应中的碱源,其浓度对反应也有很大的影响。为了讨论不同浓度的有机碱对反应产物形貌的影响,实验中配制了不同浓度的 TMAH 水溶液,碱用量均为 8 mL,以探讨出最佳碱浓度。

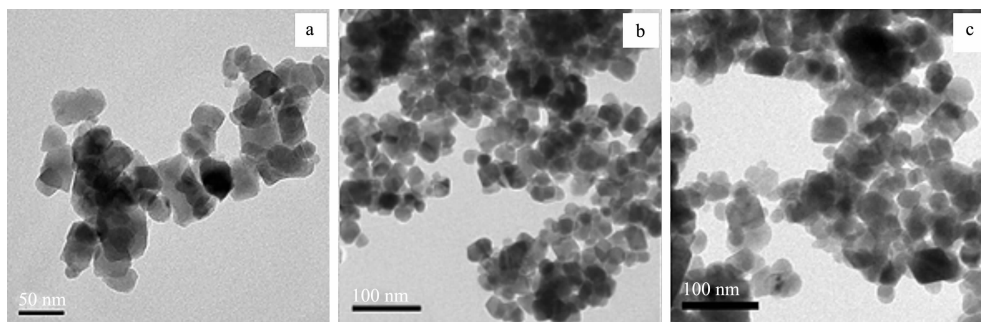
当碱浓度为 10%时,颗粒分散性好,尺寸约为

30 nm, 呈方形结构, 颗粒大小均一, 分散性较好, 这表明此时反应条件较为温和, 适于晶体颗粒生长。当碱浓度增至 15% 时, 颗粒尺寸与图 7a 中尺寸差别不大, 也在 30 nm 左右, 有稍微聚集现象出现, 分散性也较好。这是由于在低的碱浓度下, TMAH 作为反应剂参与反应的同时, 能够在生成的纳米磁性粒子表面通过静电作用, 形成稳定的双电层^[6], 阻止了生成的纳米磁粒间的偶极相互作用, 降低了纳米粒子的表面能, 同时由于 TMAH 分子中的 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 起阳离子官能团作

用, 具有分散作用, 进一步阻止了纳米粒子的长大。这说明较低的碱浓度环境较为适宜晶体生长。

而当碱浓度增至 20% 时, 出现了部分团聚现象, 这可能是由于碱浓度较高时, 局部 TMAH 浓度过高, 不能提供较宽松的生长环境, 生成的纳米磁粒由于具有较高的表面能及较强的磁偶极相互作用, 发生了部分团聚。

因此, 10% 的碱浓度为最佳碱浓度。以下实验均选择此浓度。



(a) $W_{\text{TMAH}}=10\%$; (b) $W_{\text{TMAH}}=15\%$; (c) $W_{\text{TMAH}}=25\%$

图 7 不同质量分数的碱制备的纳米 Fe_3O_4 TEM 图

Fig.7 TEM images of Fe_3O_4 particles prepared at different alkaline mass fraction

2.4 不同碱用量对产物形貌的影响

确定碱浓度后, 由于不同的碱用量也会影响产物形貌, 所以固定碱浓度为 10%, 分别调节用量为 6, 8 和 10 mL, 对产物形貌进行了 TEM 观测, 结果如图 8 所示:

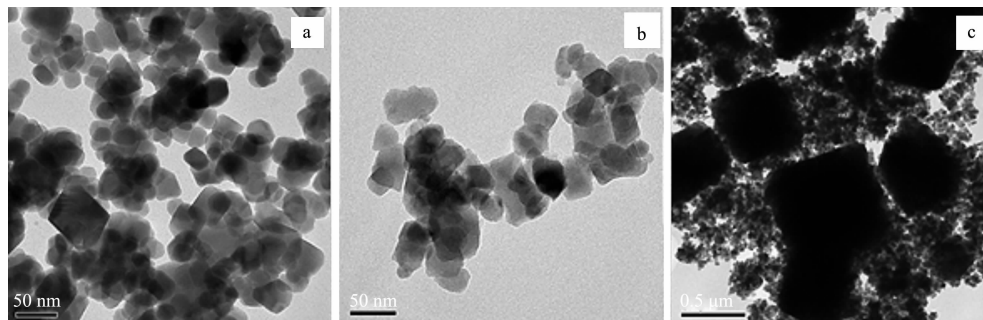
有机碱 TMAH 作为沉淀剂时, 同时作为表面活性剂, 提供了类似微乳法中的水核微反应器, 通过调节 TMAH 与铁盐之间的物质的量的比可以改变水核尺寸大小, 进而调节纳米颗粒尺寸。

由图 8 可以看出, 当碱用量为 6 mL 时, 颗粒分散性较好, 但颗粒尺寸不太均一, 可以明显的看到部分颗粒长大为 50 nm 的方形粒子, 这是由于 TMAH

用量较少时, 所形成水核尺寸较大, 为颗粒生长提供了较为适宜的环境, 但较大的反应空间使得新生成的纳米颗粒较容易团聚在已产生颗粒的周围, 使颗粒较易长大。

碱用量为 8 mL 时颗粒的分散性较好, 尺寸分布较窄, 颗粒尺寸在 30 nm 左右, 说明此条件下较适宜颗粒生长。此时, TMAH 均匀的分布在水溶液中, 形成了分散性较好的胶束, 为晶核生长提供了良好的环境。

当碱用量提升至 10 mL 时, 出现了大量方形块状物质, 这是由于 TMAH 用量过高, 造成胶束分布较为拥挤, 导致水核收缩, 晶核只能在拥挤的介质中



(a) $V_{\text{TMAH}}=6\text{ mL}$; (b) $V_{\text{TMAH}}=8\text{ mL}$; (c) $V_{\text{TMAH}}=10\text{ mL}$

图 8 不同碱用量下制备的纳米 Fe_3O_4 的 TEM 图

Fig.8 TEM images of Fe_3O_4 particles prepared at different alkaline volume

生长,发生严重团聚。

2.5 PEG-4000 分散剂对颗粒分散性的影响

共沉淀法中,TMAH起到了一定分散剂的作用,同时也作为碱源参与反应,故考虑另外加入一种表面活性剂 PEG-4000,作为辅助分散剂,以试验对颗粒分散性的影响,所加入的 PEG-4000 溶液浓度为 $350 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。结果如图 9 所示:

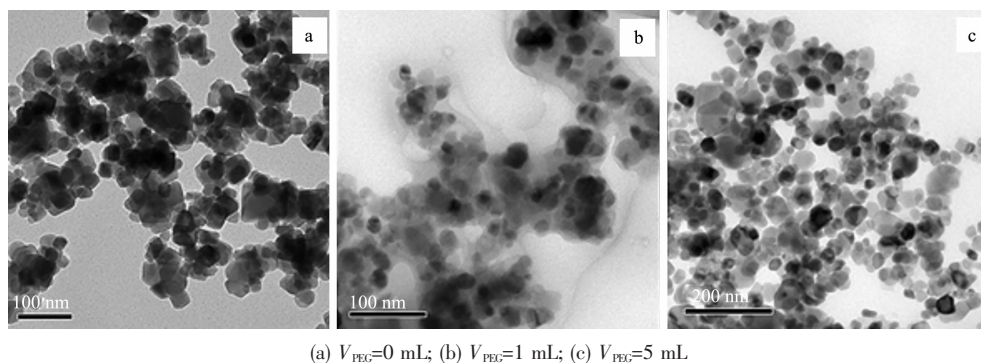


图 9 不同 PEG 加入量下的纳米 Fe_3O_4 的 TEM 图

Fig.9 TEM images of Fe_3O_4 prepared with different amounts of PEG-4000 surfactant

当加入了 $5 \text{ mL } 350 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ PEG-4000 水溶液后,颗粒呈单分散状态,无团聚现象出现,这表明在 PEG-4000 的存在下,对合成颗粒的分散性起到了加强的作用。认为 TMAH 通过静电作用在纳米磁粒表面形成了稳定的双电层,包覆在纳米粒子的表面,形成第一包覆层,PEG-4000 表面活性剂则作为第二包覆层,通过氢键作用吸附在第一层 TMAH 表面,进一步改善了纳米磁粒的分散状态^[24]。

2.6 共沉淀法合成纳米 Fe_3O_4 颗粒的磁性分析

采用共沉淀法合成的纳米 Fe_3O_4 的磁滞回线如图 10 所示,相应的磁性参数见表 1。从表 1 中可知,产物的比饱和磁化强度为 $47.05 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,矫顽力为

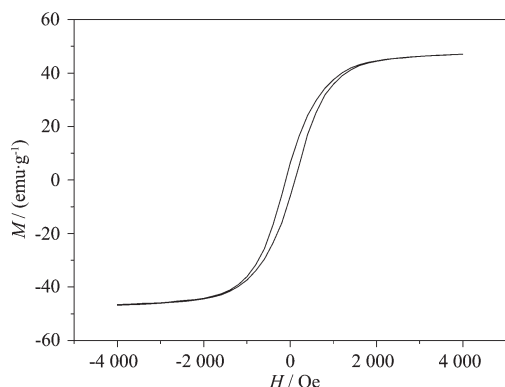


图 10 共沉淀法制备的纳米 Fe_3O_4 的磁滞回线

Fig.10 Magnetization hysteresis curves of nano- Fe_3O_4 prepared with co-precipitation method method

图 9a 为未添加 PEG 做分散剂的情况,可以看到 TMAH 起到了分散剂的作用,颗粒分散性较好。当向反应液中加入 $1 \text{ mL } 350 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ PEG-4000 水溶液时,发现颗粒的分散性有所提高,从图 9b 中可以看到生成的纳米 Fe_3O_4 外层包覆了一层白色物质,而被均匀地分散,应为 PEG-4000 包覆在纳米 Fe_3O_4 表面的结果。

表 1 纳米 Fe_3O_4 的磁性参数

Table 1 Magnetic parameters of nano Fe_3O_4

$\sigma_s / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$	$\sigma_r / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$	σ_r / σ_s	H_c / Oe
47.05	6.16	0.13	110.6

110.6 Oe ,与 Chen 等^[25]采用水热法合成纳米 Fe_3O_4 的值基本一致($\sigma_s=44.1 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, $H_c=108 \text{ Oe}$),低于块体材料的比饱和磁化强度 $92 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[26]。

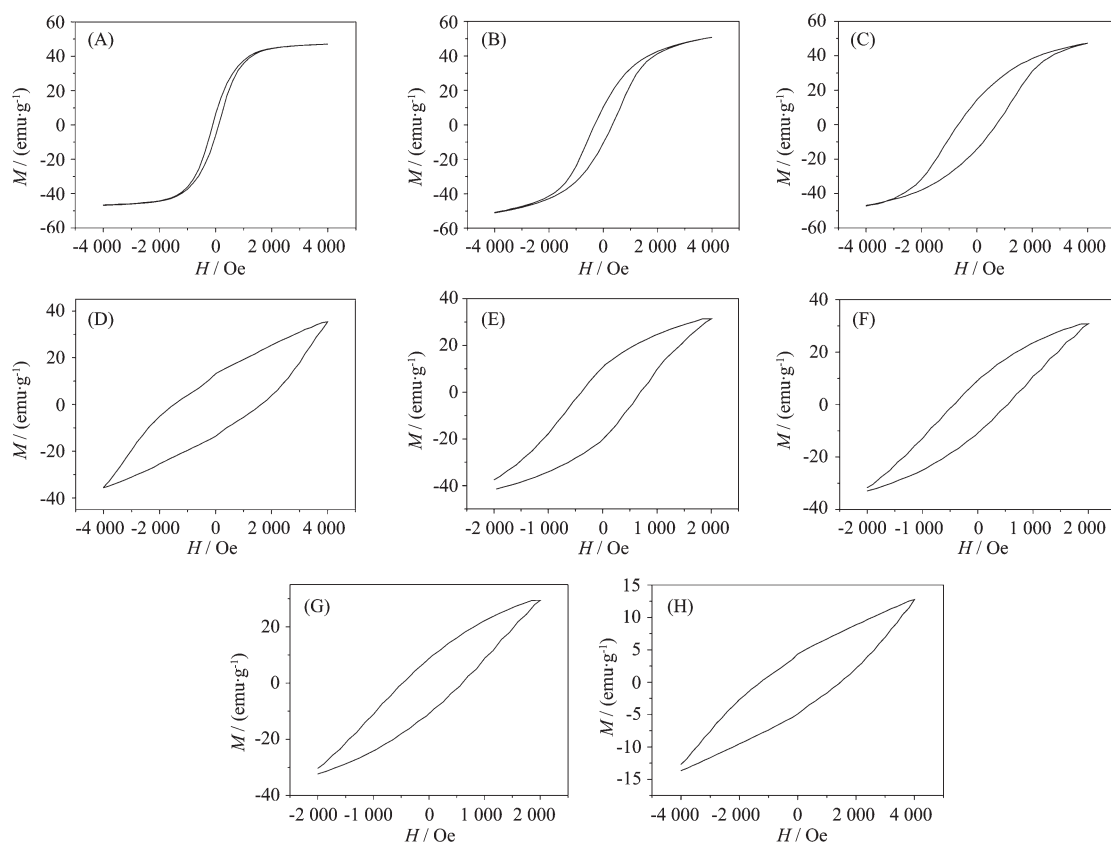
2.7 掺杂钴离子对纳米 Fe_3O_4 的磁学性能影响

分别用 TEM 对钴加入量为 2%,5%,10%,30%,50% 的样品进行观察,用 EDS 和振动样品磁强计分别测定不同钴掺杂量样品的形貌、钴实际掺入量、磁性等,结果如图 11~14 所示。

(1) 比饱和磁化强度

由图 12,可以看出 Co^{2+} 掺入量为 4.02% 时,颗粒的分散性较未掺杂的颗粒分散性下降。当掺入量增至 10.0% 时,分散性继续下降,颗粒平均尺寸接近 40 nm ,而当掺入量继续增大至 20.2% 和 27.9% 时,团聚现象加剧。

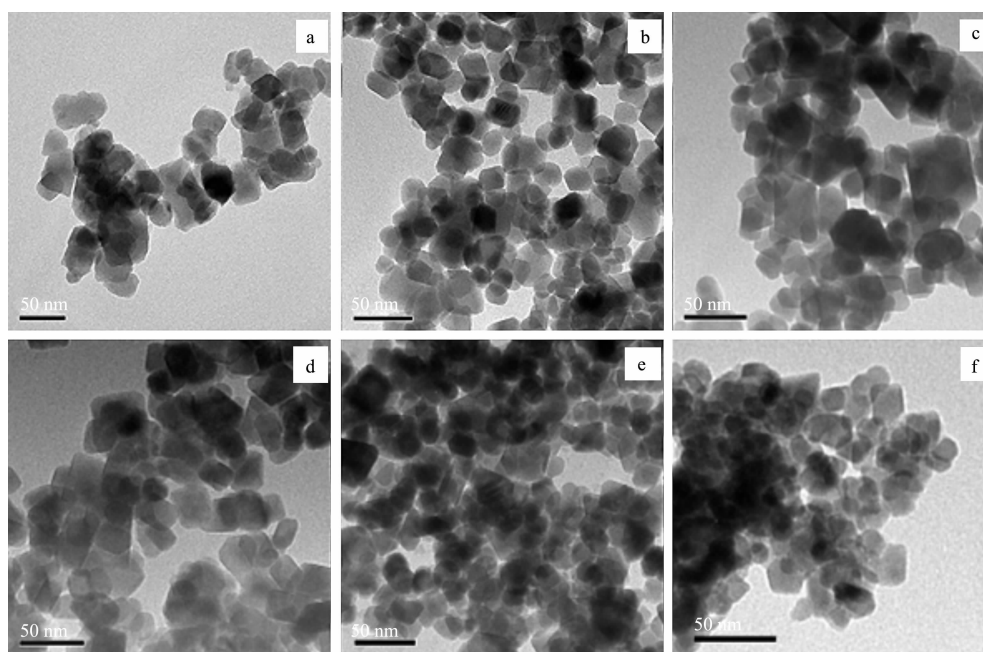
比饱和磁化强度代表了磁性材料的磁性能大小,根据图 11 的数据作出了比饱和磁化强度随 Co^{2+} 掺入量的变化曲线,如图 13 示。从图中,可以看出比饱和磁化强度随着钴掺入量的增大,呈现出先增大后降低的趋势,而当掺入量为 27.9% 时,比饱和磁化强度又有所增大。除了 Co^{2+} 掺入量为 4.02% 和



A: 0; B: 4.02%; C: 6.04%; D: 10.0%; E: 11.1%; F: 13.7%; G: 15.1%; H: 20.2%; I: 27.9%

图 11 不同钴掺入量的纳米 Fe_3O_4 磁滞回线

Fig.11 Magnetization hysteresis curves of nano- Fe_3O_4 particles with different Co^{2+} doping contents



a: 0; b: 4.02%; c: 6.04%; d: 10.0%; e: 20.2%; f: 27.9%

图 12 不同 Co^{2+} 掺入量的纳米 Fe_3O_4 的 TEM 图

Fig.12 TEM images of nano- Fe_3O_4 particles with different Co^{2+} doping contents

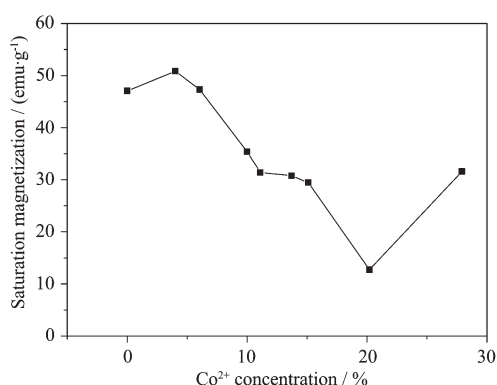


图 13 掺杂产物比饱和磁化强度随钴离子掺入量的变化曲线

Fig.13 Saturation magnetization as a function of Co^{2+} concentration

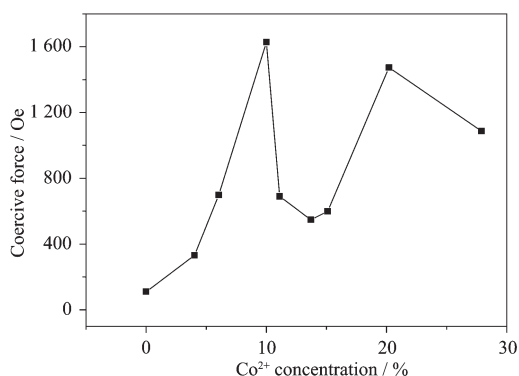


图 14 产物矫顽力随钴离子掺入量的变化曲线

Fig.14 Coercive force as a function of cobalt concentration

6.04%, 其余产物的比饱和磁化强度均低于纯 Fe_3O_4 的值。

这是因为掺杂产物的磁学性能主要取决于 Co^{2+} 在 Fe_3O_4 晶格中的分布情况。当钴掺入量较少时 (4.02% 和 6.04%), 比饱和磁化强度的增强主要取决于 Co^{2+} 自旋与 Fe_3O_4 晶格间的强相互作用。这种相互作用促使 Co^{2+} 的自旋方向与尖晶石结构晶格的立方棱保持平行^[27], 使得 Co^{2+} 能均匀的分布在 Fe_3O_4 晶格中, 导致在磁化方向上的单轴各向异性, 而使比饱和磁化强度增大。这一点与图 12 中的形貌变化相吻合, 当掺入量为 4.02% 时, 合成产物分散性最好, 形状为规则方形结构。当掺入量增至 6.04% 时, 部分颗粒尺寸增大, 分散性略有下降。

而当掺入量增至 10.0% 时, 颗粒平均尺寸增大, 这是因为 Co^{2+} 部分掺入 Fe_3O_4 晶格内部, 多余的 Co^{2+} 主要吸附在 Fe_3O_4 的表面, 沿着 Fe_3O_4 晶核表面外廷生长, 形成一层钴的铁氧体^[28], 而钴的铁氧体在表面

的分布状态与晶格内分布有很大的不同, 其自旋弛豫作用与 Fe_3O_4 晶格中的磁化方向不一致, 降低了有效磁化强度, 导致了产物比饱和磁化强度的下降。当掺入量增加至 20.2% 时, 颗粒平均尺寸变小 (大约在 25 nm, 如图 12e), 产物分散性变差, 出现明显的团聚现象。此时, 比饱和磁化强度达到最低值。可能是吸附在 Fe_3O_4 表面的 Co^{2+} 量增加较多, 在 Fe_3O_4 晶核表面形成了多层钴的铁氧体, 从而降低了颗粒的有效磁化强度。当掺入量增至 27.9% 时, 产物尺寸为 15~20 nm, 分散性较掺入量为 20.2% 的情况有所改善, 比饱和磁化强度有所回升。这可能是由于吸附在 Fe_3O_4 表面的 Co^{2+} 和 Fe^{3+} 作用产生了新的晶核, 生成了 CoFe_2O_4 , 使 Co^{2+} 取代 Fe^{2+} 有效地掺入晶格内部, 因而比饱和磁化强度增大。

(2) 矫顽力

按规定, 粒径小于 5 μm 的磁性颗粒即为单畴颗粒^[29], 单畴颗粒的矫顽力受两个方面的影响, 其一是颗粒的各向异性; 其二为颗粒间相互作用, 颗粒间的相互作用使矫顽力下降, 颗粒间的相互接触使形状各向异性减少, 从而减小颗粒聚集体的矫顽力, 故每个单畴颗粒的矫顽力主要决定于磁晶各向异性和形状各向异性。从图 12 中可以看出产物形状差别不大, 均为近方形结构, 因此矫顽力主要受磁晶各向异性影响。

由图 14 可以看出, 随着 Co^{2+} 的掺入量的增大, 产物的矫顽力逐渐增大, 在掺入量为 10.0% 时, 产物矫顽力达到最大值 (1628 Oe)。这可能是钴与铁属于不同种类的原子, 当掺入到 Fe_3O_4 晶格内部时, 提高了结构的不均匀性, 增加了晶格磁晶各向异性势能^[30]。当 Co^{2+} 掺入量大于 10.0% 时, 产物的矫顽力又开始下降, 可能是在 Fe_3O_4 晶核表面形成的多层钴铁氧体, 降低了颗粒的表面各向异性, 从而使得矫顽力也有所降低。当掺入量增加至 20.2% 时, 其矫顽力又增至 1473 Oe, 这是由于随着 Co^{2+} 掺入量的增大, 在 Fe_3O_4 表面导致了新的钴铁氧体晶核的形成。钴铁氧体晶格中的 Co^{2+} 在纳米 Fe_3O_4 颗粒表面局部区域从优取向, 增加了颗粒表面各向异性, 因此随着产物表面钴铁氧体含量的增加, 矫顽力也增大。

3 结 论

以有机碱四甲基氢氧化氨 (TMAH) 为沉淀剂, 共沉淀法合成了纳米 Fe_3O_4 和 Co^{2+} 掺杂的纳米 Fe_3O_4 粒子。所合成的纳米 Fe_3O_4 呈 30 nm 左右的反尖晶

石型面心立方结构,其最佳合成条件为:温度 30 ℃, $n_{\text{Fe}^{2+}}:n_{\text{Fe}^{3+}}=1:2$, TMAH 用量为 8 mL。TMAH 和少量的 PEG-4000 均能很好地提高纳米 Fe_3O_4 的分散性。本文还讨论了不同 Co^{2+} 掺入量的纳米 Fe_3O_4 粒子的磁性质,结果表明,随着 Co^{2+} 掺入量的增大,比饱和磁化强度呈现出先增大后降低的趋势。产物的矫顽力随着 Co^{2+} 的掺入量的增大而增大,当掺入量增至 10.0% 时,产物矫顽力达到最大值 1 628 Oe。

致谢:本文中磁性的测定得到扬州大学邵建国副教授的帮助,在此表示感谢!

参考文献:

- [1] Konishi Y, Nomura T, Mizoe K. *Hydrometallurgy*, **2004**, **74**: 57-65
- [2] Wu M Z, Xiong Y, Jia Y S, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, **401**:374-379
- [3] Wan S R, Huang J S, Yan H S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2006**, **16**:298-303
- [4] Yao K L, Tao J, Liu Z L, et al. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2004**, **20**(4):417-420
- [5] Daou T J, Pourroy G, Bégin-Colin S, et al. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**:4399-4404
- [6] Chen F, Gao Q, Hong G, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2008**, **320**:1775-1780
- [7] Zhu Y, Zhao W, Chen H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**: 5281-5285
- [8] Liu Z L, Wang X. *J. Mater. Sci.*, **2004**, **39**:2633-2636
- [9] Guardia P, Battle-Brugal B, Roca A G, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2007**, **316**:e756-e759
- [10] Vereda F, Vicente J, Álvarez R H. *Langmuir*, **2007**, **23**:3581-3589
- [11] Wan J, Tang G, Qian Y. *Appl. Phys. A*, **2007**, **86**:261-264
- [12] YU Wen-Guang (于文广), ZHANG Tong-Lai (张同来), ZHANG Jian-Guo (张建国). *Progress in Chemistry (Huaxue Jinzhan)*, **2007**, **19**(6):884-891
- [13] Shemer G, Tirosh E, Livneh T, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**:14334-14338
- [14] García Cerda L A, Sagrario M. *Montemayor. J. Magn. Magn. Mater.*, **2005**, **294**:e43-e46
- [15] Tago T, Hatsuta T, Miyajima K, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2002**, **85**(9):2188-2194
- [16] Chakrabarti S, Mandal S K, Chaudhuri S. *Nanotechnol.*, **2005**, **16**(4):506-511
- [17] Giri J, Pradhan P, Somani V, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2008**(320):724-730
- [18] Tripathy D, Adeyeye A O, Piramanayagam S N, et al. *Thin Solid Films*, **2006**(505):45-49
- [19] Lei Z, Li Y, Wei X. *J. Solid State Chem.*, **2008**, **181**:480-486
- [20] Stephen F, Hakan R, Nagaraja R S. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**(9):3643-3650
- [21] Sun S H, Zeng H, Robinson D B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**(1):273-279
- [22] Tang J, Myers M, Bosnick K A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**:7501-7506
- [23] ZHU Ji-Liang (朱骥良), WU Shen-Nian (吴申年). *Pigment Technology (颜料工艺学)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2003**.
- [24] Hong R Y, Zhang S Z, Han Y P, et al. *Powder Technol.*, **2006**, **170**:1-11
- [25] Chen F H, Gao Q, Hong G Y, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2008**, **320**:1775-1780
- [26] Wang J, Sun J J, Sun Q, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2003**, **38**(7):1113-1118
- [27] Chakrabarti S, Kmandal S, Chaudhuri S. *Nanotechnol.*, **2005**, **16**:506-511
- [28] Akira O. *US Patent*, 4122216. 1978.
- [29] ZHOU Zhi-Gang (周志刚). *Ferrite Magnetic Material (铁氧体磁性材料)*. Beijing: Science Press, **1981**.
- [30] Nanao H, Atushi T, Hiroyuki K, et al. *US Patent*, 4136049. 1979.