



尖晶石型 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒的制备与性能

朱学良^{1,2}, 魏智强^{1,2}, 谢柱², 白军善², 武晓娟¹, 姜金龙²

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050;

2. 兰州理工大学 理学院, 兰州 730050)

摘 要: 以 CTAB 为表面活性剂, 采用水热法成功制备不同掺杂比例的尖晶石型 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$) 纳米颗粒, 并利用 X 射线衍射(XRD)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、X 射线能量色散分析(EDS)、选区电子衍射(SAED)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和振动样品磁强计(VSM)等测试手段对样品的化学成分、形貌、晶体结构、粒度、光学性能和磁学性能进行表征。结果表明: 不同掺杂比例的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒均为结晶良好的立方尖晶石型结构, Co^{2+} 以替代 Zn^{2+} 的形式掺杂进入到 ZnFe_2O_4 晶格中; 随着 Co 掺杂量的增加, 晶粒尺寸呈增大趋势, 晶格常数发生膨胀。样品形貌为不规则的椭圆形颗粒状, 粒度比较均匀。纯 ZnFe_2O_4 纳米晶在室温下呈现超顺磁性, 掺杂样品在室温下都具有明显的铁磁性。

关键词: Co 掺杂; 铁酸锌; 晶体结构; 光学性能; 磁性能

文章编号: 1004-0609(2018)-01-0160-07

中图分类号: TN304.22

文献标志码: A

ZnFe_2O_4 是一种典型的禁带宽度较窄的半导体材料(带隙为 1.86 eV), 属于立方晶系, 对太阳光敏感, 可见光吸收范围广, 具有较强的光催化活性, 而且化学和光化学性质比较稳定^[1-2], 同时也是一种重要的软磁铁氧体材料, 在烯类有机化合物氧化脱氢的催化剂、抗菌剂、光纤材料、光电转换、巨磁材料和微波磁性材料等方面应用前景广范^[3-5]。锌铁尖晶石(ZnFe_2O_4)是二元过渡金属氧化物, 其通式为 AB_2O_4 。其中 A 位代表二价金属离子(Zn^{2+})占据的四面体位置, 由四个氧离子包围形成的四面体空隙; B 位表示三价金属离子(Fe^{3+})占据的八面体位置, 由 6 个氧离子包围形成的八面体空隙。尖晶石结构 ZnFe_2O_4 的化学式为 $(\text{Zn}_{1-c}\text{Fe}_c)[\text{Zn}_c\text{Fe}_{2-c}]\text{O}_4$, 其中圆括号和方括号分别表示四面体(A)和八面体(B)间隙, c 是倒反系数。当倒反系数 $c=0$ 时, ZnFe_2O_4 为正尖晶石结构; 当 $c=1$ 时, 为反尖晶石结构; 当 $0 < c < 1$ 时, 为混合尖晶石结构。尖晶石中晶体格子中 A 位和 B 位金属离子可以相互替换, 结果导致其性质具有多变性; 同时在尖晶石结构中, 八面体子格子的数目为四面体格子的两倍, 有许多过渡金属离子能够填充到该结构中, 因此可以通过过渡金属离子掺杂调节材料的物理性能^[6-7]。

人们通常通过控制制备工艺、改变掺杂元素种类和掺杂浓度来调整半导体的晶体结构和能带结构, 掺杂元素作为受主或者施主来提供空穴或者电子载流子来调整载流子类型、浓度及局部的载流子状况, 从而达到有效控制新型半导体的电学、磁学和光学性能的目的^[8-12]。目前有关纳米结构 ZnFe_2O_4 和掺杂 ZnFe_2O_4 的制备和性能研究受到人们的广泛关注, 主要制备技术有机械球磨法^[13]、水热法^[14]、化学共沉淀法^[15]、溶胶凝胶法^[16]、微乳液法^[17]、共沉淀法^[18]、喷雾热解法^[19]和静电纺丝法^[20]等。其中水热法使反应物在分子水平上进行均匀混和反应, 操作工艺简单、反应温度低、成本低廉、污染小、重复性好, 同时合成产物的粒度均匀、纯度高、分散性好, 产物的性能易于控制等优点, 是一种理想的合成方法^[21]。本文作者利用水热法合成不同掺杂浓度的 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$) 纳米颗粒, 并通过 X 射线衍射(XRD)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、X 射线能量色散分析(XEDS)、选区电子衍射(SAED)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和振动样品磁强计(VSM)等测试手段对样品的化学成分、形貌、晶体结构、粒度、光学性能和磁学性能进行表征。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51261015); 甘肃省自然科学基金资助项目(1308RJZA238)

收稿日期: 2016-12-08; **修订日期:** 2017-04-20

通信作者: 魏智强, 教授, 博士; 电话: 0931-2973780; E-mail: zqwei7411@163.com

1 实验

1.1 样品的制备

主要试剂有硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、无水乙醇和去离子水等, 以上原料均为分析纯。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品通过水热法制备, 制备过程如下: 根据 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$) 的化学量配比, 按金属阳离子 $n(\text{Co}):n(\text{Zn}):n(\text{Fe})=x:(1-x):2$ 的摩尔比配制称量原料, 分别称取 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 完全溶于 60 mL 的蒸馏水中, 得到混合金属盐溶液, 并将其置于磁力搅拌器上进行充分搅拌。待溶液完全溶解后形成均匀稳定的混合溶液, 称取一定量的表面活性剂 CTAB 缓慢加入到上述溶液中, 继续搅拌至完全混合均匀。然后将所得混合溶液转移至 100 mL 带聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 填充度为 80%。最后封闭反应釜并将其放进电热恒温干燥箱中, 使其在 160 °C 恒定温度下加热 24 h, 待反应结束后, 关闭电源, 自然冷却至室温后, 取出反应釜, 倒去上层清液, 对所得沉淀分别用去离子水和无水乙醇反复多次交替离心洗涤, 以清除多余的表面活性剂及杂质, 并将样品置于真空干燥器中在 60 °C 下干燥, 即可得到 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品。

1.2 样品的表征

采用日本理学 Rigaku 公司的 D/Max-2400X 型射线衍射仪(Cu 靶 K_α 辐射 X 射线波长为 0.154056 nm, 工作电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描范围 10°~90°, 扫描速度 12 (°)/min)对试样进行物相结构分析, 并用 Scherrer 公式计算晶粒粒度; 采用 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜(加速电压 200 kV, 点分辨率 0.19 nm)观测样品的形貌、粒径及其分布; 并配以日本电子光学公司 KEVEX 型 X 射线能量色散分析仪(EDS)分析确定其包覆结构和成分; 采用美国 Nicolet Nexus 670FT-IR 型傅立叶变换红外光谱仪进行粉体结构分析, 样品以 KBr 压片; 采用日本东英(TOEI)公司的高灵敏度 7304 型振动试样磁强计(VSM)测定试样在室温下的磁滞回线。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 所示为不同掺杂浓度的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0$,

0.20, 0.40, 0.60)样品的 XRD 谱。纯 ZnFe_2O_4 样品在 2θ 为 18.19°、29.92°、35.26°、36.88°、42.84°、53.11°、56.63°和 62.21°的位置出现了 8 个明显的特征衍射峰, 分别对应与 ZnFe_2O_4 的(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面, 同时发现各主要衍射峰的位置和相对强度与 ZnFe_2O_4 的 JCPDS 卡片(No. 022-1012)基本一致, 说明本方法所制备的 ZnFe_2O_4 样品为立方尖晶石结构。当样品中掺杂 Co 离子时, 各个衍射峰相对于无掺杂样品的衍射峰有一定的宽化趋势, 同时从谱线中可以明显看出, 各样品的衍射峰还是较尖锐, 峰宽较窄, 说明晶体质量良好。此外掺杂样品的 XRD 谱中并未发现 Zn、Fe 和 Co 的氧化物等杂质相的衍射峰, 表明随着 Co 离子浓度的提高, 并不会引起 ZnFe_2O_4 的晶体结构的变化, 这使得 Co 离子在 ZnFe_2O_4 晶体中均匀分散, 形成代位式固溶体成为可能。

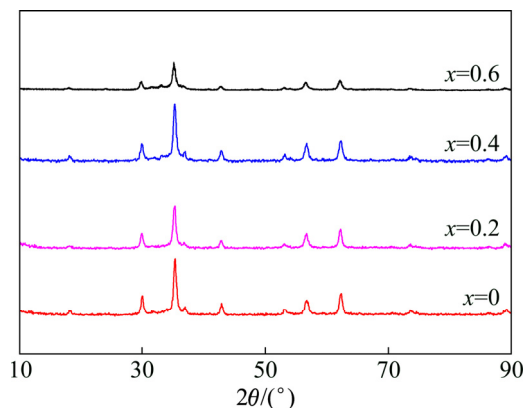


图 1 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$)样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.20, 0.40, 0.60$) samples

以样品的最强峰(311)面为基准, 采用布拉格公式和谢乐公式计算样品的晶面间距和平均晶粒尺寸; 根据晶体学计算公式计算得样品的晶格常数。

$$2d_{(hkl)}\sin\theta=\lambda \quad (1)$$

$$D=K\lambda/(B\cos\theta) \quad (2)$$

$$a=d_{(hkl)}\sqrt{h^2+k^2+l^2} \quad (3)$$

式中: $d_{(hkl)}$ 为晶面间距; (hkl) 为晶面指数; θ 为衍射角; D 为晶粒尺寸; K 为常数, 用铜靶时近似为 0.89; Cu 靶 K_α 辐射 X 射线波长为 $\lambda=1.54056\text{\AA}$; B 为主峰半峰宽所对应的弧度值, 即实测宽化 B_m 与仪器宽化 B_s 之差。

不同掺杂浓度 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$) 样品(311)面对应的 X 射线衍射峰 2θ 值、晶面间距 $d_{(hkl)}$ 、晶格常数 a 和晶粒尺寸的测试结果如表 1 所列。

表 1 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$)样品的 XRD 测试结果

Co content/%	$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$	$a/\text{\AA}$	D/nm
0 ($x=0$)	35.520	2.5391	8.4212	8
20 ($x=0.2$)	35.299	2.5405	8.4259	10
40 ($x=0.4$)	35.279	2.5419	8.4305	13
60 ($x=0.6$)	35.121	2.5530	8.4673	18

从表 1 中可以看出, 样品(311)晶面衍射峰的 2θ 值、晶面间距 $d_{(hkl)}$ 和晶格常数 a 的值均与标准的 ZnFe_2O_4 的 JCPDS 卡片(No. 022-1012)的值($\theta=36.836^\circ$, $d_{(hkl)}=2.4380 \text{ \AA}$ 和 $a=8.364 \text{ \AA}$)基本符合, 并且呈现有规律性的变化。随着 Co 离子掺杂浓度的增加, (311) 面衍射峰位置向较低角度方向移动, 对应的晶面间距和晶格常数呈增大趋势, 随着掺杂量的增加晶格的畸变越明显, 表现为晶格膨胀。同时晶粒尺寸随着掺杂 Co 离子浓度的增加呈增大趋势, 这一结果表明可以通过适当调整掺杂 Co 离子的比例, 进一步来控制样品的晶粒尺寸, 从而改变样品的微观结构。掺杂 ZnFe_2O_4 纳米晶的晶格膨胀主要是由于纳米颗粒的粒度小, 表面张力大, 表面能高, 存在大量的表面缺陷和悬空键而引起的, 另外 Co 离子(0.065 nm)的半径略小于 Zn 离子(0.074 nm)的半径, 所以随着 Co 替换 ZnFe_2O_4 晶格

当中的 Zn 时, 导致晶面间距增加。

2.2 TEM 分析

通过对纯 ZnFe_2O_4 和掺杂 $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品的形貌进行了高分辨透射电镜观察, 进一步观察样品的微观结构。图 2(a)所示为纯 ZnFe_2O_4 样品的 HRTEM 像。由图 2(a)可见, 样品的表面比较粗糙, 形貌主要呈现为不规则的椭球形, 边缘不规整。颗粒尺寸比较均匀, 主要分布 10 nm 范围内。图 2(b)所示为 $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品典型的 HRTEM 像。由图 2(b)可见, 与纯样品相比, 掺杂样品颗粒尺寸变得比较粗大, 形貌基本是椭球形, 表面比较粗糙, 粒度主要分布在 10~30 nm 范围内, 平均粒度约为 20 nm。与同时注意到所有样品有一定程度的团聚现象, 这是由于形状不规则的纳米颗粒之间通过范德华力、库仑力或化学键合作用凝聚在一起, 以降低表面张力, 减少毛细管的吸附力, 使表面能量达到稳定状态。

图 2(c)所示为 $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品局部的高倍放大的 HRTEM 像。由图 2(c)可见, 样品具有清晰的晶格条纹, 条纹整齐排列, 无缺陷结构, 说明纳米颗粒结晶化程度良好。通过计算得到晶面间距为 0.26 nm, 与典型 ZnFe_2O_4 立方尖晶石结构的(311)晶面基本对应, 说明 ZnFe_2O_4 纳米颗粒沿着(311)晶面择优生长, 这与上述 XRD 的结果相吻合。通过 HRTEM 分析看

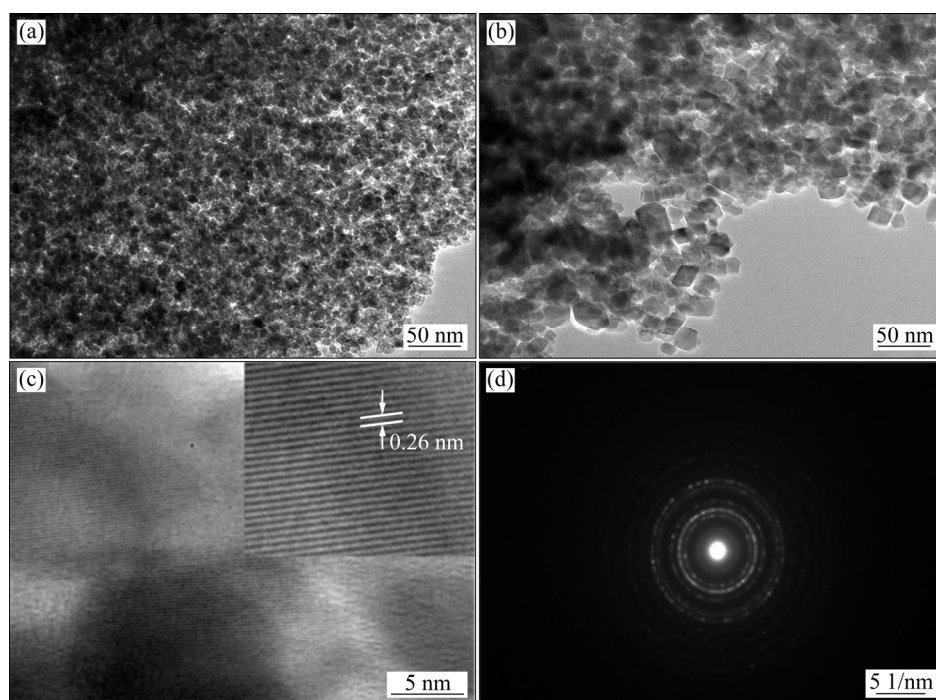


图 2 ZnFe_2O_4 和 $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品的 HRTEM 像和对应选区电子衍射谱

Fig. 2 HRTEM images and SAED pattern of ZnFe_2O_4 and $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ samples: (a) Pure ZnFe_2O_4 ; (b) $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$; (c) Enlarge view of (b); (d) SAED pattern

出, Co 的掺杂浓度改变了 ZnFe_2O_4 的形貌和微观结构, 这与 XRD 谱显示的结果相一致, 进一步说明 Co 进入 ZnFe_2O_4 晶格中并取代了 Zn^{2+} 的位置。

图 2(d)所示为 $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品的选区电子衍射图样。从图 2(d)观察到一系列规则的不同直径同心圆环。由于晶面存在无序态和晶粒之间取向随机导致在衍射图样的中心位置呈现出明亮的大晕环, 同时在中心大晕环的周围出现了一系列规整的同心圆环, 同心衍射圆环是由不同晶粒随机取向的单晶衍射斑点叠加而成的, 这说明样品属于多晶结构。这些同心衍射圆环的晶面指数由内到外分别依次对应于 ZnFe_2O_4 的 (111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面, 表明所本方法所制备的样品为纤锌矿结构, 与 XRD 分析结果一致; 而 SAED 和 HRTEM 的研究结果也进一步表明所得样品为尖晶石型结构, 与 XRD 分析结果相一致。

2.3 EDS 分析

为了确认制备样品的元素成份, 对样品进行 EDS 分析。图 3 为 ZnFe_2O_4 和 $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品的 EDS 谱。在未掺杂 ZnFe_2O_4 的 EDS 图 3(a)中, 样品中主要存在 Zn、Fe 和 O 元素的特征峰, 其中在 0.52、6.4 和 7.1 keV 处出现了 Fe 的特征峰, 在 1、8.6 和 9.6 keV

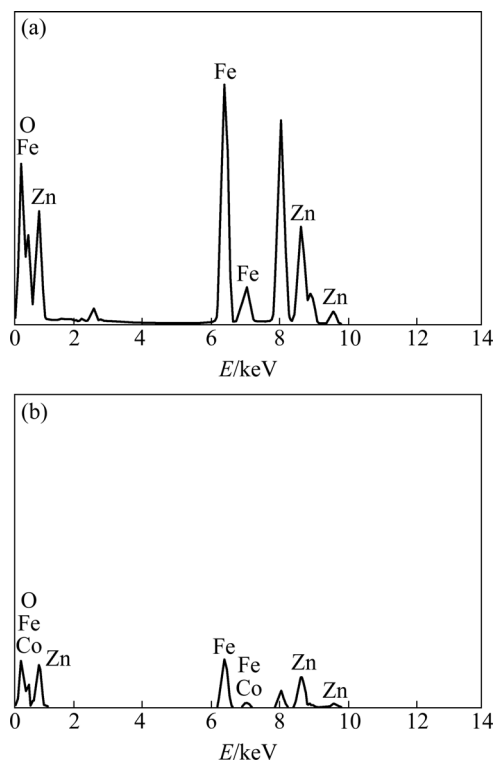


图 3 ZnFe_2O_4 和 $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品的 EDS 谱

Fig. 3 EDS spectra of ZnFe_2O_4 (a) and $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (b) samples

处出现了 Zn 的特征峰, 在 0.6 keV 处出现的 O 的特征峰。在掺杂 $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品的 XEDS 图 3(b)中, 除了 Zn、Fe 和 O 元素的特征峰外, 还在 0.5 keV 和 6.9 keV 处出现了 Co 的特征峰, 说明掺杂样品中存在 Co 元素。

2.4 红外光谱分析

图 4 所示为不同掺杂浓度比例 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.20, 0.40, 0.60$)样品的红外光谱。由图 4 可见, 对于所有的样品, 在 3380 cm^{-1} 附近存在一个很明显的宽而圆滑的强吸收峰, 这是由于样品表面的化学吸附水而造成的, 分子间氢键结合后 O—H 基团的纵向伸缩振动产生的。在 1649 cm^{-1} 处的吸收峰为游离水中的 H—O—H 弯曲振动所致。在 2941 和 2857 cm^{-1} 的弱吸收带归因于 N—H 键的伸缩振动。在 1440 和 1620 cm^{-1} 处的吸收峰为有机化合物的吸收峰, 分别对应的是 C—H 键的弯曲振动和 C=O 键的对称伸缩振动吸收特征峰, 可能是来自实验制备和后续洗涤处理样品过程中引入的一些有机物杂质所导致。在波数为 580 和 400 cm^{-1} 位置出现了两个尖锐的吸收峰, 其中在 580 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于四面体位中的 Zn—O 键位的伸缩振动, 在 400 cm^{-1} 的吸收峰则归属于八面体位中的 Fe—O 键的振动, 两个振动模式对应的是尖晶石结构 ZnFe_2O_4 的特征峰。尖晶石结构 ZnFe_2O_4 , Zn^{2+} 主要占据 A 位, Fe^{3+} 可分布于 A 位或者 B 位, Co^{2+} 倾向于占据 B 位, 当掺入晶格中的 Co^{2+} 占据 B 位时, 迫使原来占据 B 位的 Fe^{3+} 由 B 位向 A 位迁移, A 位 Fe^{3+} 的增多, 由于 Fe^{3+} 离子半径和原子量都比 Zn^{2+} 小, 结果引起 A 位振动频率的增加。这说明金属离子配位键的存在随着 Co 的掺入, A 位吸收峰频率由 560 cm^{-1} 增大到 580 cm^{-1} 。从红外光谱可以看出, 随着掺杂 Co

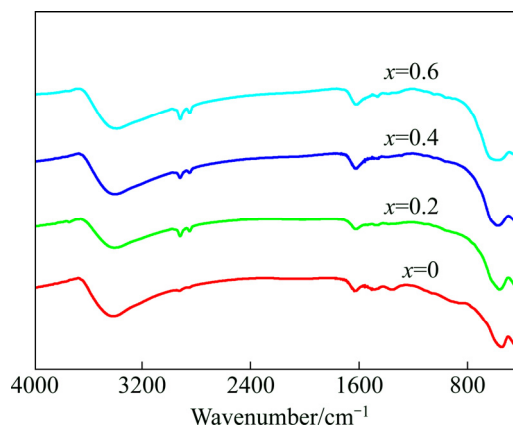


图 4 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$)样品的红外光谱

Fig. 4 FTIR spectra of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$) samples

离子浓度增大,所有样品的红外光谱并没有发生明显变化,表明 Co^{2+} 成功取代 Zn^{2+} 格位进入 ZnFe_2O_4 晶格不改变晶体结构。这一结果与 XRD 实验结果吻合。

2.5 VSM 分析

对不同掺杂浓度的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品在室温下的磁化强度随外加磁场的变化关系进行了测量,图 5 所示为 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$) 样品在室温下的磁滞回线。从图 5 可见,纯 ZnFe_2O_4 纳米晶在室温下的磁滞回线通过原点,剩磁(M_r)和矫顽力(H_c)均为零,表明纯 ZnFe_2O_4 纳米晶在室温下呈现超顺磁性。而掺杂样品在室温下都具有明显的磁滞回线现象,具有室温铁磁性,磁化强度随磁场增大而达到饱和。其中饱和磁化强度与矫顽力随 Co 掺杂量 x 的变化关系如图 6 所示。由图 6 可见,所制备样品饱和磁化强度和矫顽力均随着 Co 掺杂量的增加,样品的磁性变化有一个渐变过程,饱和磁化强度(M_s)和矫顽力(H_c)随磁场增大而增加。这是由于在 ZnFe_2O_4 正尖晶石结构中,化学式为 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)[\text{Zn}_x\text{Fe}_{2-x}]\text{O}_4$, 非磁性离子 Zn^{2+} 占据四面体间隙 A 位,磁性离子 Fe^{3+} 占据八面体间隙 B 位,分子总磁矩为零,此时的 ZnFe_2O_4 呈现为反铁磁性。 ZnFe_2O_4 块体材料的尼尔温度为 10.5 K,在低于尼尔温度时有着反铁磁性,在室温下, Fe^{3+} 由于 B—O—B 超交换作用而呈反铁磁有序结构,相互间磁矩反平行排列,结果净磁矩等于零,所以表现为超顺磁性。对于复合尖晶石 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体材料,当颗粒尺寸达到纳米量级时, ZnFe_2O_4 纳米晶中阳离子分布发生显著变化,部分 Fe^{3+} 进入四面体的 A 位, Zn^{2+} 进入八面体的 B 位,当磁性 Co^{2+} 替代 ZnFe_2O_4 中的一部分非磁性 Zn^{2+} , Co^{2+} 有强烈的 B 位趋势,这样当 x 个 Co^{2+} 占据 B 位时,使 x 个 Fe^{3+} 占据 A 位, $(2-x)$

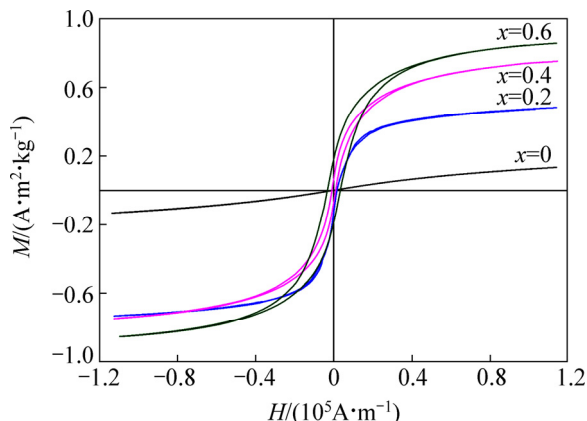


图 5 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$) 样品的磁滞回线

Fig. 5 Hysteresis loops of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$) samples

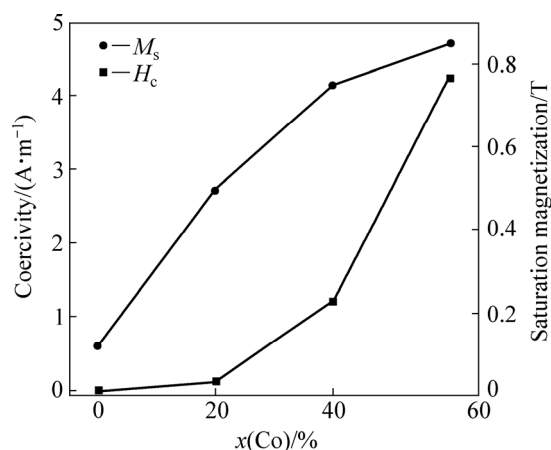


图 6 矫顽力和饱和磁化强度随 Co 含量变化关系

Fig. 6 Coercivity (H_c) and saturation magnetization (M_s) with Co content for $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ samples

个 Fe^{3+} 占据 B 位,随着 x 的增大, B 位 Co^{2+} 增多导致 A—B 之间超交换作用的离子对数增多,耦合作用增强。此时倒反系数 $c \neq 0$,磁矩呈反平行排列, A 位 Fe^{3+} 的总磁矩与 B 位 Fe^{3+} 的总磁矩不相等,使得粒子的净磁矩不为零,表现出较强的铁磁性。

3 结论

1) 采用水热法成功制备了尖晶石结构的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$), 样品形貌为不规则的椭球形颗粒状, 粒度比较均匀, 颗粒有一定的团聚现象, 结晶性良好。

2) 不同掺杂浓度比例的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品具有立方尖晶石结构, Co^{2+} 以替代 Zn^{2+} 的形式掺杂进入到 ZnFe_2O_4 晶格中, 随着 Co 掺杂量的增加, 晶粒尺寸呈增大趋势, 晶格常数发生膨胀。因此可以通过适当调整掺杂 Co^{2+} 的比例, 进一步来控制样品的微观结构。

3) 随着 Co 掺杂量的变化, 不同掺杂比例 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品的红外光谱并没有发生明显变化, 表明 Co^{2+} 成功取代 Zn^{2+} 格位进入 ZnFe_2O_4 晶格而没有改变晶体结构。

4) 纯 ZnFe_2O_4 纳米晶在室温下呈现超顺磁性, 掺杂样品在室温下都具有明显的铁磁性, 饱和磁化强度和矫顽力均随着 Co 掺杂量的增加而增大。

REFERENCES

- [1] CUI C X, XU L J, XIE T P, PENG T F. Synthesis and

- photocatalytic activity of magnetic heterostructure $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [J]. *Materials Technology*, 2016, 31(8): 454–462.
- [2] SUN L, SHAO R, TANG L Q, CHEN Z D. Synthesis of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanocomposites immobilized on graphene with enhanced photocatalytic activity under solar light irradiation[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2013, 564(7): 55–62.
- [3] TONG G X, DU F F, WU W H, WU R N, LIU F T, YAN L. Enhanced reactive oxygen species (ROS) yields and antibacterial activity of spongy $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ hybrid micro-hexahedra selectively synthesized through a versatile glucose-engineered co-precipitation/annealing process[J]. *J Mater Chem B*, 2013, 1(20): 2647–2657.
- [4] KHAZAEI A, RANJBARAN A, ABBASI F, KHAZAEI M, MOOSAVI-ZARE A R. Synthesis, characterization and application of ZnFe_2O_4 nanoparticles as a heterogeneous ditopic catalyst for the synthesis of pyrano[2,3-d] pyrimidines[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(18): 13643–13647.
- [5] ZULFAKAR M S, ABDULLAH H, JALAL W N W, ZAINUDDIN Z, SHAARI S. Study of nanocrystalline ZnAl_2O_4 and ZnFe_2O_4 with SiO_2 on structural and optical properties synthesized by sol-gel method[J]. *Bulletin of the American Society for Information Science & Technology*, 2015, 1119(3): 96–100.
- [6] YELENICH O V, SOLOPAN S O, KOLODIAZHNYI T V, DZYUBLYUK V V, TOVSTOLYTKIN A I, BELOUS A-G. Magnetic properties and high heating efficiency of ZnFe_2O_4 nanoparticles[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2014, 146(s1/2): 129–135.
- [7] GUO P, CUI L, WANG Y, LV M, WANG B, ZHAO X S. Facile synthesis of ZnFe_2O_4 nanoparticles with tunable magnetic and sensing properties[J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2013, 29(28): 8997–9003.
- [8] ZVIAGIN V, KUMAR Y, LORITE I, ESQUINAZI P, GRUNDMANN M, SCHMIDT-GRUND R. Ellipsometric investigation of ZnFe_2O_4 thin films in relation to magnetic properties[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108: 131901-4.
- [9] TANG X, HOU X, YAO L, HU S, LIU X. Mn-doped ZnFe_2O_4 nanoparticles with enhanced performances as anode materials for lithium ion batteries[J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 57(23): 127–134.
- [10] LUO G S, ZHOU W P, LI J D, JIANG G W, TANG S L, DU Y W. Effect of Cu ion substitution on structural and dielectric properties of Ni-Zn ferrites[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(11): 3678–3684.
- [11] BAYKAL A, ESIR S, DEMIR A, GÜNER S. Magnetic and optical properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles dispersed in a silica matrix by a sol-gel auto-combustion method[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(1): 231–239.
- [12] BAYKAL A, GÜNER S, DEMIR A, ESIR S, GENÇ F. Effect of zinc substitution on magneto-optical properties of $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(8): 13401–13408.
- [13] CHEN Z H, SUN Y P, KANG Z T, CHEN D. Preparation of $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles by microwave-assisted ball milling[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(9): 14687–14692.
- [14] WANG Y L, ZHANG L X. Synthesis and electrochemical performance of hollow ZnFe_2O_4 microspheres[J]. *Chinese Journal of Process Engineering*, 2015, 15(1): 169–173.
- [15] REN Ping, ZHANG Jun-Xi, DENG Hui-Yong. Preparation and microstructure of spinel zinc ferrite ZnFe_2O_4 by Co-precipitation method[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2009, 15(6): 927–930.
- [16] WU Y L, WANG Q H, WANG L, ZHAO H Y. Preparation of ZnFe_2O_4 nanometer powders by sol-gel method and research about its electrochemical performance[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 743: 179–182.
- [17] GAO D. Synthesis and characterization of NiZnFeO and MnZnFeO nanoparticles by water-in-oil microemulsion[J]. *Integrated Ferroelectrics An International Journal*, 2014, 154(1): 103–109.
- [18] YANG L I, LAI X, QIN D, GAO D J, JIAN B I, LIU M J, YUN W U. Preparation of spinel $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocrystallines by sodium hydroxide Co-precipitation method[J]. *Journal of Sichuan Normal University*, 2013, 36(4): 610–613.
- [19] SUTKA A, ZAVICKIS J, MEZINSKIS G, JAKOVLEVS D, BARLOTI J. Ethanol monitoring by ZnFe_2O_4 thin film obtained by spray pyrolysis[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2013, 176(6): 330–334.
- [20] 向 军, 褚艳秋, 周广振, 郭银涛, 沈湘黔. $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维的静电纺丝法制备、表征及其磁性能[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(8): 1944–1952.
- XIANG Jun, CHU Yan-qiu, ZHOU Guang-chen, GUO Yin-tao, SHEN Xiang-qian. Electrospinning fabrication, characterization and magnetic properties of $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanofibers[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(8): 1944–1952.
- [21] DHIMAN M, SHAMA R, KUMAR V, SINGHAL S. Morphology controlled hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of ZnFe_2O_4 nanostructures[J]. *Ceramics International*, 2016, 42: 12594–12605.

Preparation and characterization of spinel $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles

ZHU Xue-liang^{1,2}, WEI Zhi-qiang^{1,2}, XIE Zhu², BAI Jun-shan², WU Xiao-juan¹, JIANG Jin-long²

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals,

Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Spinel $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$) nanoparticles with different consistency ratio were successfully prepared via hydrothermal method using CTAB as surface active agent. The chemical composition, morphology, crystal structure, particle size, optical properties and magnetic properties of the products by this process were investigated by X-ray diffraction (XRD), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and the corresponding selected area electron diffraction (SAED), X-ray energy dispersive spectrometry (XEDS), FTIR spectroscopy (FTIR) and vibrating sample magnetometer (VSM). The results show that $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles with different consistency ratio prepared by this method are cubic spinel structure with good crystallization. In the form of doping, Co^{2+} enters into the lattice of ZnFe_2O_4 to replace Zn^{2+} . The grain size decreases and the lattice constant occurs expansion with the increase of Co concentration. The shape of the sample is irregular ellipsoid, and the particle size is relatively uniform. The pure ZnFe_2O_4 nanocrystals show super paramagnetic properties at room temperature, and the doped samples have obvious ferromagnetic properties at room temperature.

Key words: Co doped; ZnFe_2O_4 ; crystal structure; optical property; magnetic property

Foundation item: Project(51261015) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (1308RJZA238) supported by the Natural Science Foundation of Gansu Province, China

Received date: 2016-12-08; **Accepted date:** 2017-04-20

Corresponding author: WEI Zhi-qiang; Tel: +86-931-2973780; E-mail: zqwei7411@163.com

(编辑 何学锋)