

文章编号: 1004 - 0609(2006) 10 - 1761 - 04

MCr₂O₄ (M= Co, Zn) 纳米晶的合成及磁性^①

李良超¹, 蒋 静¹, 周享春²

(1. 浙江师范大学 化学系 物理化学研究所, 金华 321004;

2. 长江大学 化学与环境工程学院, 荆州 434100)

摘 要: 通过配合物热分解法制备 MCr₂O₄ (M= Co, Zn) 纳米晶, 并对其物相、表面微结构和磁性进行表征。结果表明, 产物为直径 40 nm 左右的球形粒子, 具有立方晶系尖晶石结构。磁滞回线表明, CoCr₂O₄ 在低温下表现出明显的亚铁磁性和较强的交换偏置场, 矫顽力和交换偏置场分别为 $H_c = 6.05 \times 10^5$ A/m 和 $H_e = 1.93 \times 10^4$ A/m, 饱和磁化强度 M_s 和剩余磁化强度 M_r 分别为 19.86 和 12.63 A · m²/kg, 这可用 CoCr₂O₄ 纳米晶的表面结构缺陷导致表面原子的磁结构自旋无序来解释。

关键词: CoCr₂O₄; ZnCr₂O₄; 纳米晶; 配合物热分解; 磁性

中图分类号: TB 3; TQ 31

文献标识码: A

Synthesis and magnetic properties of MCr₂O₄ (M= Co, Zn) nanocrystalline

LI Liang-chao¹, JIANG Jing¹, ZHOU Xiang-chun²

(1. Institute of Physical Chemistry, Department of Chemistry,

Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China;

2. College of Chemistry and Environmental Engineering,

Yangtze University, Jingzhou 434100, China)

Abstract: MCr₂O₄ (M= Co, Zn) nanocrystalline were synthesized by the thermolysis of complexes. Their phase, surface microstructure and magnetic properties were characterized. The results indicate that the products have a spinel structure with cubic system, and are spheric particles with crystallite size of about 40 nm. The hysteresis loops show that CoCr₂O₄ has a clear ferrimagnetism and an exchange bias filed at lower temperature. It is observed that the coercivity, exchange bias filed, saturation and remanence magnetization are 6.05×10^5 A/m, 1.93×10^4 A/m, 19.86 A · m²/kg and 12.63 A · m²/kg, respectively, which are explained by the magnetic spin disorder of surface atoms resulted from surface structure defects of CoCr₂O₄ nanocrystalline.

Key words: CoCr₂O₄; ZnCr₂O₄; nanocrystalline; thermolysis of complexes; magnetism

MCr₂O₄ (M= Co, Zn) 在薄膜生长衬底、催化剂和高级颜料等方面有着非常广泛的应用^[1~3]。许家时等^[4~7]研究了尖晶石型陶瓷 ZnCr₂O₄ 的制备方法、烧结机理及其热敏和压敏特性, 并探索了配料粒度、烧结温度及陈化处理诸因素对尖晶石相 ZnCr₂O₄ 的数量的影响; 黄平等^[8]研究了配料粒度、

烧结温度和烧结时间以及压力等成型工艺对 ZnCr₂O₄ 陶瓷的湿敏特性的影响; Jankowski 等^[9]以 Co₃O₄ 和 Cr₂O₃ 为原料用固相方法合成了 CoCr₂O₄, 并对反应的动力学进行了研究。上述实验表明产物粒子的大小和形貌是影响其热敏、压敏和湿敏特性的主要因素。因此, 探索纳米级

① 基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(Y405038); 湖北省自然科学基金资助项目(2004ABA104)

收稿日期: 2006 - 03 - 09; 修订日期: 2006 - 06 - 14

通讯作者: 李良超, 教授; 电话: 0579 - 2283088; E-mail: sky52@zjnu.cn

$M\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Zn}$) 的合成方法显得尤为重要, 典型的合成方法有程序升温还原法和程序升温沉积技术^[10]、高温自蔓延法^[11]和 高分子金属络合物热分解法^[12]等。引人注目的是文献[12]发现了 CoCr_2O_4 纳米晶具有非常奇特的磁性能。本文作者报道用一种简单的方法合成前驱物 $M(\text{HCrO}_4)_2 \cdot (\text{Py})_4$ ($M = \text{Co}$ 和 Zn), 通过热分解方法制得 CoCr_2O_4 和 ZnCr_2O_4 , 并对它们的磁性进行初步的研究。本方法合成产品的粒子大小和磁性与文献[12]相比基本一致, 但在合成方法上更简单些。

1 实验

1.1 样品的制备

1) 前驱物 $[M(\text{HCrO}_4)_2(\text{Py})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Co}, \text{Zn}$) 的制备

称取 2.19 g (10 mmol) 醋酸锌和 2.53 g (10 mmol) 醋酸钴, 分别与 1.00 g (10 mmol) 三氧化铬和 150 mL 去离子水混合, 搅拌得到 50 ℃ 的 2 种混合溶液; 向上述混合溶液中各滴加 3.20 g (40 mmol) 吡啶(Py), 边滴加边搅拌; 加毕继续在此温度下搅拌 10 min, 冷却至室温, 过滤。将晶体用丙酮洗涤, 真空干燥至质量恒定, 分别得到橙黄色的前驱物 A 和棕黑色的前驱物 B。

2) $M\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Zn}$) 的制备
将前驱物 A 和 B 于 500 ℃ 静态空气气氛下灼烧 2 h, 分别得到样品 C 和 D。

1.2 样品的表征与性能测试

前驱物中 C、H 含量用 Perkin-Elmer 240B 型元素分析仪测定; Zn^{2+} 、 Co^{2+} 含量用 EDTA 滴定法测定; 用 Philips-Pw 3040/60 型粉末 X 射线衍射仪, 石墨单色器滤波, 旋转阴极铜靶 $\text{K}\alpha_1$ 辐射 ($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$), 测定前驱物及其热分解产物的粉末衍射数据; 2501 一型紫外分光光度计测定前驱物的吸光度; 瑞士 Mettler Toledo TGA/SDTA 851° 热

分析仪测定前驱物在 N_2 (50 mL/min) 气氛下的 TG 曲线 (温度范围 20~ 900 ℃, 升温速率 20 ℃/min); Shimadzu FT-IT 800 型傅立叶变换红外光谱仪在 4000~ 400 cm^{-1} 范围内 (溴化钾压片法) 测定样品 C 和 D 的红外光谱。BIO22T 探针显微镜获得了样品 C 和 D 的照片; 振动样品磁强计 (VSM) 测定了 C 和 D 的磁滞回线。

2 结果与讨论

2.1 前驱物的组成和结构

从前驱物的 TG-DTA 曲线获悉, 样品 A 和 B 在 N_2 中的热质量损失分为 3 个阶段, 分别对应于前驱物失去 Py 变成 $M(\text{HCrO}_4)_2$, $M(\text{HCrO}_4)_2$ 失水变成 $\text{MO} \cdot 2\text{CrO}_3$ 和 $\text{MO} \cdot 2\text{CrO}_3$ 分解成 $M\text{Cr}_2\text{O}_4$ 。前驱物 A 和 B 失去 Py 的温度范围分别为 150~ 200 ℃ 和 180~ 230 ℃, 表明 Zn^{2+} 与 Py 结合不如 Co^{2+} 与 Py 结合牢固。

前驱物的元素分析、XRD 和紫外光谱的表征结果如表 1 所示。XRD 谱表明 2 个前驱物都是单相。综合 TG、元素分析和紫外的测定结果可以推测前驱物 A 和 B 的组成分别为 $\text{Zn}(\text{HCrO}_4)_2(\text{Py})_4$ 和 $\text{Co}(\text{HCrO}_4)_2(\text{Py})_4$ 。

2.2 标题物的晶体结构

图 1 所示为前驱物在空气气氛下 500 ℃ 热分解产物 C 和 D 的 XRD 谱。产物 C 的谱图与 ZnCr_2O_4 的标准谱图 (JCPDS 82-1532) 相一致, 产物 D 的谱图与 CoCr_2O_4 的标准卡片 (JCPDS 86-1668) 相吻合, 都具有立方晶系尖晶石型结构, 表明样品 C 和 D 与 ZnCr_2O_4 和 CoCr_2O_4 具有相同的组成和结构。对测定的 XRD 数据指标化, 得到 ZnCr_2O_4 的晶格参数为: $a = 8.3637 \text{ \AA}$, $V = 585.0 \text{ \AA}^3$; CoCr_2O_4 的晶格参数为: $a = 8.3294 \text{ \AA}$, $V = 577.9 \text{ \AA}^3$ 。

2.3 标题物的形貌

表 1 前驱物 A、B 的表征结果

Table 1 Characterized results of precursors A and B

Precursor	Element analysis, w / %	2 θ / (°)	$\chi(\text{UV-vis}) / \text{nm}$
A	Zn 10.59 (10.70), C 38.69 (39.29), H 3.44 (3.62), N 8.91 (9.16)	10.41, 11.23, 19.97, 21.89, 34.95, 44.61	362.2 (Zn^{2+}); 262.6, 256.4, 250.6 (HCrO_4^-)
B	Co 9.73 (9.85), C 40.70 (40.13), H 3.58 (3.70), N 9.33 (9.36)	10.52, 11.49, 20.14, 21.83, 22.96, 44.86	590.5, 359.5 (Co^{2+}); 262.6, 256.4, 250.6 (HCrO_4^-)

Data in parentheses are theoretic ones.

图 2 所示为标题物 ZnCr_2O_4 (a) 和 CoCr_2O_4 (b) 的粒子大小和表面形貌。从图中可以看出, 2 种标题物基本上都是球形粒子, 两者的平均粒径均小于 40 nm, 且后者比前者更小, 分布得更均匀。从图中

还可以看出 2 个样品都存在着一定程度的表面晶格缺陷, 例如表面的凹凸不平整(亮处凸, 暗处凹)、空洞和裂缝等。

2.4 标题物的红外光谱

从 CoCr_2O_4 的红外光谱可以看出, 857 cm^{-1} 处的弱峰可认为是 $\text{Co(II)}-\text{O}$ 的伸缩振动, 630 和 522 cm^{-1} 的强峰可归属为 $\text{Cr(III)}-\text{O}$ 的伸缩振动。 $3\,372\text{ cm}^{-1}$ 附近的宽峰证明该样品在空气中较易吸潮。 ZnCr_2O_4 的红外光谱与 CoCr_2O_4 的非常相似, 只是 $\text{Zn(II)}-\text{O}$ 的伸缩振动峰出现在 836 cm^{-1} 处, $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 附近出现宽而强的峰证明 ZnCr_2O_4 比 CoCr_2O_4 更易吸潮。因此, 这 2 种物质都适合做湿敏材料^[6]。

2.5 标题物的磁性

样品 ZnCr_2O_4 在外磁场中的磁滞回线基本上是一条磁化率为零的直线。

样品 CoCr_2O_4 在 1 T (10^7 A/m) 磁场冷却条件下 5 K 时的磁滞回线如图 3 所示。从图中得知, 样品的矫顽力 H_c 为 $6.05 \times 10^5\text{ A/m}$, 饱和磁化强度 M_s 为 $19.86\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$; 剩余磁化强度为 $12.63\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 。实验表明, 样品在低温下表现出明显的亚铁磁性, 同时还出现较强的交换偏置场 H_e 为 $1.93 \times 10^4\text{ A/m}$ 。这种奇异的磁性能与文献[12]的实验结果相一致。

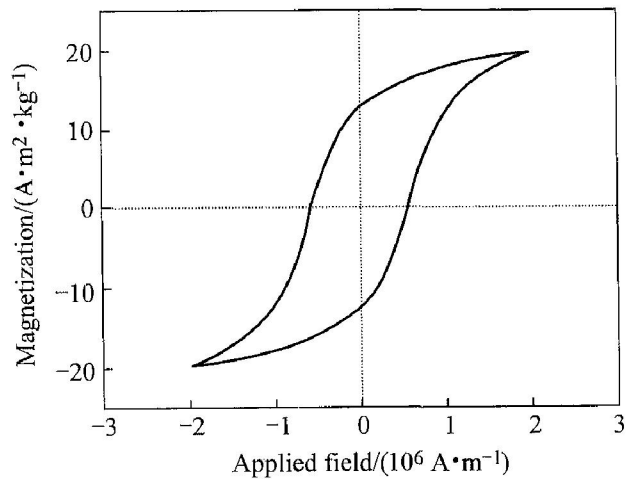


图 3 CoCr_2O_4 在 1 T 冷却场下 5 K 时的磁滞回线
Fig. 3 Hysteresis loop of CoCr_2O_4 at 5 K with cooling field of 1 T

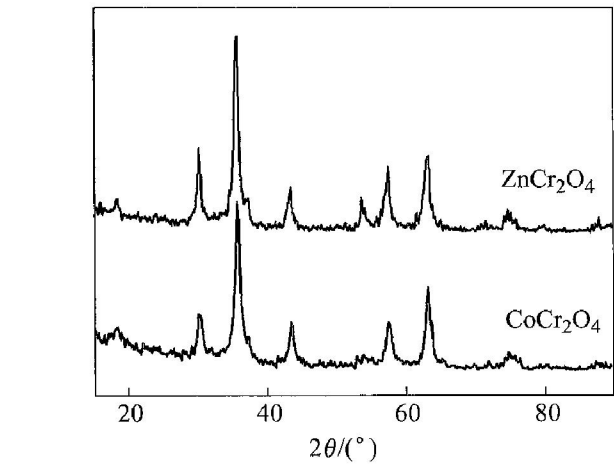


图 1 ZnCr_2O_4 和 CoCr_2O_4 的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of ZnCr_2O_4 and CoCr_2O_4

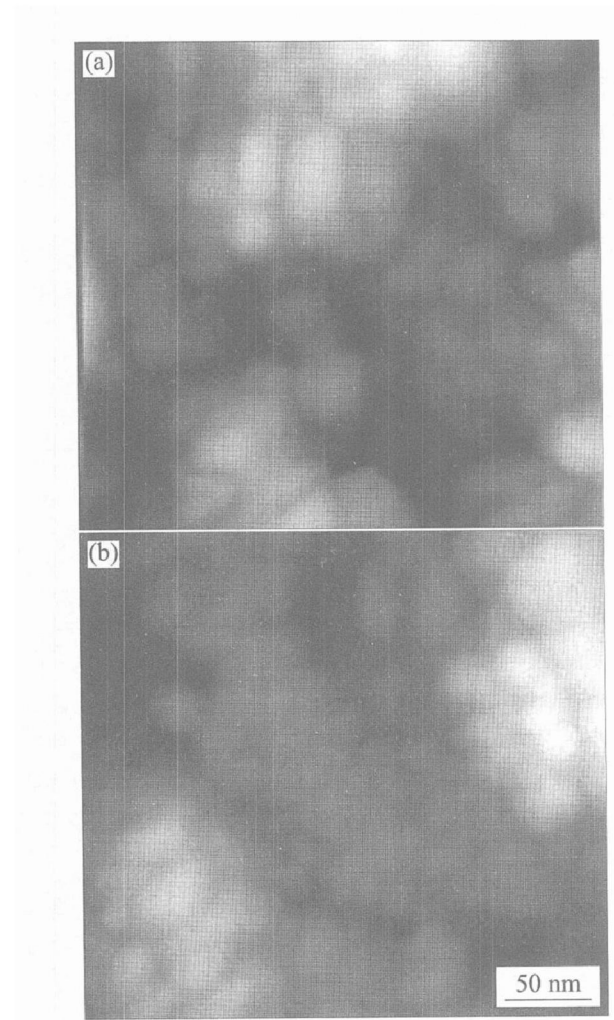


图 2 ZnCr_2O_4 (a) 和 CoCr_2O_4 (b) 的形貌
Fig. 2 Morphologies of ZnCr_2O_4 (a) and CoCr_2O_4 (b)

样品较大的矫顽力与其具有较小的颗粒尺寸有关。由于样品的尺寸在纳米级范围内, 使畴壁移动的阻力增大, 因而矫顽力也随颗粒尺寸的减小而增大。

此外, 矫顽力也与样品表面的微结构等因素有关。

CoCr_2O_4 出现奇异的磁性能与其表面的微结构有密切关系。 CoCr_2O_4 的晶体结构与 NiFe_2O_4 或 CoFe_2O_4 的相近, 都是尖晶石结构。Morrish 等^[13] 认为纳米 NiFe_2O_4 的核心部分具有正常的自旋排列, 而其表面的自旋排列却为非共线结构。由于 CoCr_2O_4 纳米晶表面的不对称、残键和一定程度的结构无序, 使得晶体中表面原子自旋排列的无序化增大, 这必然会导致磁交换作用强度的涨落和符号的改变, 使得表面原子磁结构的自旋无序状态增大^[14, 15]。

3 结论

通过配合物热分解法制备了平均粒径均小于 40 nm 的尖晶石型的 MCr_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$) 纳米晶。磁滞回线表明 ZnCr_2O_4 在低温下未表现出明显的磁学性质, 而 CoCr_2O_4 出现了明显的亚铁磁性和较强的交换偏置场, 这种奇异的磁特性可用 CoCr_2O_4 纳米晶的表面结构缺陷导致表面原子的磁结构自旋无序来解释。 CoCr_2O_4 纳米晶可以作为永磁材料、磁记录材料以及传感器中的磁感应材料。

REFERENCES

- [1] Hu G, Suzuki Y. Negative spin polarization of Fe_3O_4 in magnetite/manganite-based junctions[J]. *Phys Rev Lett*, 2002, 89(27): 6601 - 6604.
- [2] Funahashi S, Morii Y, Child H R. Two-dimensional neutron diffraction of YFe_2O_4 and CoCr_2O_4 [J]. *J Appl Phys*, 1987, 61: 4114 - 4116.
- [3] Tamura S. Pressure derivatives of the Curie temperature of spinel-type CoCr_2O_4 and CoMn_2O_4 [J]. *Physica B*, 1993, 190: 150 - 154.
- [4] 许家时, 雷元礼, 梁俊, 等. 尖晶石相 ZnCr_2O_4 陶瓷生成条件[J]. *电子元件与材料*, 2000, 19(3): 78 - 81.
- XU Jia-shi, LEI Yuan-li, LIANG Jun, et al. The conditions of the generational of spinel ZnCr_2O_4 ceramics[J]. *Electronic Components & Materials*, 2000, 19(3): 7 - 8.
- [5] 雷元礼, 薛赛凤, 刘敏. ZnCr_2O_4 陶瓷烧结反应机理的探索[J]. *贵州科学*, 1998, 16(3): 165 - 169.
- LEI Yuan-li, XUE Sa-feng, LIU Min. On chemical reaction mechanism of ZnCr_2O_4 ceramic in sintering procedure[J]. *Guizhou Science*, 1998, 16(3): 165 - 169.
- [6] 许家时, 雷元礼, 刘敏. 湿敏陶瓷 ZnCr_2O_4 的 NTC 特性及机理探讨[J]. *贵州科学*, 1998, 16(1): 27 - 30.
- XU Jia-shi, LEI Yuan-li, LIU Min. Study on the NTC characteristic and mechanism of ZnCr_2O_4 humidity ceramics[J]. *Guizhou Science*, 1998, 16(1): 27 - 30.
- [7] 许家时, 雷元礼, 薛赛凤, 等. ZnCr_2O_4 陶瓷的压敏特性研究[J]. *贵州科学*, 1998, 16(2): 86 - 89.
- XU Jia-shi, LEI Yuan-li, XUE Sa-feng, et al. A study on the voltage-sensitive characteristic of ZnCr_2O_4 ceramic sensor[J]. *Guizhou Science*, 1998, 16(2): 86 - 89.
- [8] 黄平, 田玉明, 冷叔棣. 成型工艺对 ZnCr_2O_4 湿敏陶瓷特性的影响[J]. *太原理工大学学报*, 2001, 32(5): 543 - 545.
- HUANG Ping, TIAN Yu-ming, LENG Shu-yan. The influence on property of ZnCr_2O_4 humidity-sensible ceramics by shaping technology[J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2001, 32(5): 543 - 545.
- [9] Jankowshi J, Thomas G, Camby L. Kinetic study of the cobalt chromite synthesis by reaction in the solid state between cobalt oxide Co_3O_4 and chromium oxide Cr_2O_3 [J]. *Solid State Ionics*, 1997, 101 - 103: 1321 - 1326.
- [10] Teodorescu M, Georgescu V, Sitaru I, et al. Thermoprogrammed reduction and thermoprogrammed desorption studies of Co and Cr bimetallic oxides[J]. *Thermochimica Acta*, 1996, 274: 307 - 313.
- [11] 武秀兰, 王若兰, 朱振峰, 等. 高温自蔓延法合成 ZnCr_2O_4 绿色尖晶石型陶瓷色料[J]. *中国陶瓷*, 2005, 41(2): 43 - 44.
- WU Xiu-lan, WANG Ruo-lan, ZHU Zhen-feng, et al. Study on preparation of ZnCr_2O_4 spinel green ceramic pigment by self-propagating high-temperature synthesis[J]. *China Ceramics*, 2005, 41(2): 43 - 44.
- [12] 毕红, 蒋锡群, 杨昌正, 等. CoCr_2O_4 纳米晶的制备及其磁性研究[J]. *功能材料*, 2004, 3: 293 - 295.
- BI Hong, JIANG Xi-qun, YANG Chang-zheng, et al. The preparation and magnetic properties of CoCr_2O_4 nanocrystal[J]. *Journal of Functional Materials*, 2004, 3: 293 - 295.
- [13] Morrish A H, Honda K. Magnetic structure of small NiFe_2O_4 particles[J]. *J Appl Phys*, 1981, 52: 2496 - 2498.
- [14] Makhlof S A, Parker F T, Spada F E, et al. Magnetic anomalies in NiO nanoparticles[J]. *J Appl Phys*, 1997, 81: 5561 - 5563.
- [15] Lee G H, Huh S H, Jeong J W, et al. Anomalous magnetic properties of MnO nanoclusters[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 12094 - 12095.

(编辑 李向群)