

Preparation of Spinel Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄ Nanocrystallines by Ammonia Co-Precipitation Method

Yang Li, Xin Lai, Dao-jiang Gao, Jian Bi, Dun-min Lin

College of Chemistry & Materials Science, Sichuan normal University, Chengdu, China, 610066 Email: daojianggao@126.com

Abstract: Using CoSO₄, ZnSO₄ and Fe₂(SO₄)₃ as raw materials, ammonia as precipitant, hydroxide precursors were prepared by chemical coprecipitation method, after being sintered at 750 °C for 3h, the Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄ nanocrystallines were obtained. By through XRD, SEM and VSM measurements, the morphology, grain size, crystal structure and magnetic properties of Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄ nanocrystallines were investigated. The results show that all the samples are pure spinel structure; the obtainted Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄ particles are spherical and the mean grain size is about 20-40nm. The specific saturation magnetization (σ_s) and coercive force (H_c) of the samples increase with the increasing content of cobalt in the Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄ nanocrystallines, and it gradually transforms from the paramagnetism of ZnFe₂O₄ to the ferrimagnetism of CoFe₂O₄.

Keywords: NH₃·H₂O; co-precipitation method; Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄ nanocrystallines; preparation

NH₃・H₂O 共沉淀法制备尖晶石型 Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄ 纳米晶

李 阳,赖 欣,高道江,毕 剑,赁敦敏

四川师范大学化学与材料科学学院,成都,中国,610066 Email: daojianggao@126.com

摘 要: 以 CoSO₄、ZnSO₄和 Fe₂(SO₄)₃为原料, 氨水为沉淀剂,利用化学共沉淀法制备氢氧化物前驱 体,在 750℃下锻烧 3h 后得到 Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄纳米晶;通过 SEM、XRD 和 VSM 分别对 Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄纳 米晶的形貌、尺寸、结构和磁性能等进行表征。结果表明制备的 Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄均为尖晶石结构,晶粒 为球形,粒径在 20-40nm 之间。样品的比饱和磁化强度(σ_s)、矫顽力(H_c)随钴含量的增加而增加,逐渐从 ZnFe₂O₄的顺磁性转变为 CoFe₂O₄ 的亚铁磁性。

关键词: NH3·H2O; 共沉淀法; CoxZn1-xFe2O4纳米晶; 制备

1 引言

尖晶石型纳米铁氧体具有良好的电磁、磁光、吸波 及催化性能,可广泛的应用于磁芯材料、吸波材料以及 宽频带器件、功率型电感器件和气敏传感器的制造,并 且对 CO₂ 分解生成碳纳米管具有良好的催化作用^[1-5]。 因此,尖晶石型纳米铁氧体的制备及性能研究一直备受 关注。

常用于制备尖晶石型铁酸盐纳米粉体的方法有共沉淀法^[6],溶胶凝胶法^[7],水热合成法^[8]、固相反应法^[9] 和燃烧反应法^[10]等。其中共沉淀法制备的产品具有纯度 高、均一性好,成分、粒径和颗粒形貌可控,便于应用 推广等优点。本文以 NH₃·H₂O 为沉淀剂,采用化学共沉 淀法制备 Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄纳米晶。

2试验

2.1 Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄纳米粉体的制备

所用 CoSO₄·7H₂O、ZnSO₄·7H₂O、Fe₂(SO₄)₃·XH₂O 和 NH₃·H₂O 均为分析纯。分别配制浓度为 0.2mol/L 的 CoSO₄ 溶液和 ZnSO₄ 溶液,以及浓度为 0.1mol/L 的 Fe₂(SO₄)₃溶液,按照 Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄ 的化学计量比,用 移液管移取相应量的溶液于洗净的干燥烧杯中混合均 匀,在不停的搅拌下滴加 NH₃·H₂O,调节溶液的 pH 值等于 9,并在 80℃下继续搅拌使之反应 60 分钟。离 心分离出沉淀并用蒸馏水和无水乙醇交替洗涤,直至 以饱和 Ba(OH)₂ 溶液检验无 SO₄²存在,将沉淀在 100 ℃烘干 12h,得到前驱物。将前驱物研磨后在 19-20Mpa 下压制成片,而后在 750℃下烧结 3h,即得到

资助信息:国家自然科学基金(50472103);四川省青年科技基金 (08ZQ026-054);四川师范大学科研基金(08KYL02);四川省教育厅 重点项目(09ZA092)。



Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄纳米晶。

2.2 样品的性能及表征

采用 FEI Inspect F 场发射扫描电子显微镜(扫描 电压 20kV)对 $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ 纳米晶的形貌进行分析; 样品结构分析采用北京普析通用仪器公司 XD-2 型 X 射线衍射仪(Cu 靶 K_a射线,波长 λ =1.5406Å,管压 为 40kV,管流为 30mA,在 20=10°-90°区间扫描测定, 扫描速率 4°/min);采用 Riken Denshi 公司的 BHV-525 型震动样品磁强计(VSM)在室温下对样品进行磁性分 析。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 为在 pH 值等于 9 条件下制备的氢氧化物前 驱体经 750℃烧结 3 小时以后得到的 Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄纳 米晶的 XRD 谱图(关于溶液 pH 值和烧结温度对

Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄纳米晶的影响将在另文探讨)。可以看





出所有样品都出现较强的衍射峰,衍射峰的相对位置 和相对强度都与尖晶石型 CoFe₂O₄和 ZnFe₂O₄的 JCPDS 卡片(卡片号: 22-1086和 89-1012)中的数据 一致,说明各样品是异质同构体,均为纯尖晶石型铁 酸盐。从图中还可以观察到当 x 值从 0 到 1 变化时, 同一晶面衍射峰的位置向高 2θ 角度偏移,这是因为 Co²⁺的有效半径(r_{Co2+}=65pm)小于 Zn²⁺(r_{Zn2+}=74pm), 随晶格中 Co²⁺量的增多,单胞体积减小,导致尖晶石 晶体的晶面间距减小。根据布拉格公式: 2d_{hkl}sinθ_{hkl}=λ (λ 为 X 射线波长, θ_{hkl} 为衍射角, d_{hkl} 为对应晶面的晶面间距)^[11],所以晶体中 Co²⁺取代 Zn²⁺量增加时, d_{hkl} 减小而致使 θ_{hkl} 增大,衍射峰向高角度方向偏移。

根据 XRD 谱图,可由 Scherer 公式计算晶粒的平 均粒径,即 D=kλ/βcosθ (D 为晶粒的平均粒径;k 为 Scherer 常数,取 0.89; λ 为 X 射线波长,对于 Cu K。 为 0.1541nm; β 取最强的(311)晶面衍射峰的半高宽; θ 为衍射角)。计算结果显示所得 Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄纳米 晶平均粒径在 26.0-32.6nm 之间,基本与 SEM 图观测 结果相符。

3.2 SEM 分析

图 2 为制备的 Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄ 纳米晶的 SEM 图片。 从图中可以看出粒子均为球形,粒径从 20-100nm 不 等,晶粒的平均粒径远大于 Scherer 公式的计算结果。 这主要是因为烧结时得到的铁酸盐颗粒很小,比表面 积大,具有较大的表面能,导致烧结过程中颗粒存在 明显的团聚,因而实际观测到的颗粒是包含有几个晶 态微粒和气孔的集合体,其中还存在着晶界^[12]。但是 观察图中那些未团聚的单个晶粒,其粒径在 20-40nm 之间,符合 Scherer 公式计算的结果。



Figure 2. SEM images of Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄ nanocrystallines prepared by co-precipitation method (pH=9.0, sintered at 750℃ for 3h) 图 2.共沉淀法制备的 Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄ 纳米晶的 SEM 形貌图 (pH=9.0, 750℃烧结 3 小时)

从图 2 中也可以看出随着钴掺入量的增加,

 $Co_x Zn_{1-x} Fe_2O_4$ 晶粒粒径有增大的趋势,这也与 Scherer 公式计算的结果一致,这说明 Co^{2+} 的存在有利于晶粒 长大。这可能是因为 Co^{2+} 半径较小且钴的电负性强于 锌,使烧结反应时 Co^{2+} 更容易穿过晶界进入临近的空 位中,所以 Co^{2+} 的存在会促进烧结反应,更利于晶粒 长大。

3.3 磁性能分析

图 3 是获得的 $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ 纳米晶在室温下的磁 滞回线。由图可知 $ZnFe_2O_4$ 、 $Co_{0.1}Zn_{0.9}Fe_2O_4$ 和 $Co_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ 在室温下均表现为顺磁性,而x等于 0.5、0.7、0.9、1的 $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ 样品均表现为亚铁 磁性。制备的 $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ 纳米晶的比饱和磁化强度 (σ_s)、比剩余磁化强度(σ_r)和矫顽力(H_c)见表 1。由表 1 可知样品的比饱和磁化强度、比剩余磁化强度和矫顽

Table 1. Magnetic property of Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄ nanocrystallines 表 1. Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄ 纳米晶的磁性分析结果

组分(x值)	0.5	0.7	0.9	1
$\sigma_{s}(emu/g)$	39.5	58.0	55.2	56.9
$\sigma_r(emu/g)$	12.3	12.8	18.7	26.8
H _c (Oe)	162.8	144.6	280.7	460.4

力都随样品中钴含量的增加而增加,即随钴含量的增

加样品的磁性逐渐增强,这与随钴含量的增加晶粒粒 径的增大有关。样品从 ZnFe₂O₄ 逐渐转变成 CoFe₂O₄ 的过程中,其磁性逐渐由 ZnFe₂O₄ 的顺磁性转变为亚 铁磁性,其中样品 Co_{0.7}Zn_{0.3}Fe₂O₄ 的比饱和磁化强度 最高,矫顽力最小。这是因为锌的 3d 电子层为全满, 无单个电子,其自旋磁矩为0,是一种非磁性金属离 子。而 ZnFe₂O₄ 为正尖晶石结构, Zn²⁺全部占据四面 体间隙(A 位), Fe³⁺全部占据八面体间隙(B 位), 磁性离 子之间的超交换相互作用只有 B-O-B 超交换相互作 用, B 位的两个 Fe³⁺自旋反平行排列, 所以分子自旋 磁矩为 0, ZnFe₂O₄ 在常温下表现为顺磁性。而钴的 3d 电子层有7个电子,其中有3个是单电子,其自旋 磁矩为 3u_B,是一种磁性金属离子。纯 CoFe₂O₄为反 尖晶石结构, Co²⁺全部占据八面体间隙(B 位), Fe³⁺一 半占据 A 位, 一半占据 B 位, 磁性离子之间的超交换 相互作用为 A-O-B 超交换相互作用, A 位与 B 位的磁 性离子自旋反平行排列,所以 Fe³⁺的自旋磁矩相互抵 消,分子总自旋磁矩全部来自 Co²⁺,为 3μ_B, CoFe₂O₄ 表现为亚铁磁性。铁的 3d 电子层呈半充满状态,有 5 个单电子, 它的自旋磁矩为 5up, 是一种磁性很强金 属离子。Co²⁺占据 B 位的能力强于 Fe³⁺,所以当 Co²⁺ 进入晶格,Fe³⁺被挤入A位,但是其自旋磁矩不能完 全抵消,因此随钴的加入,样品表现出亚铁磁性。

Figure 3. Hysteresis loop of Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄ nanocrystallines prepared by co-precipitation method (room temperature) 图 2. 共沉淀法制备的 Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄ 纳米晶的磁滞回线(室温)

4 结 论

以 CoSO₄、ZnSO₄和 Fe₂(SO₄)₃为原料,浓度为 25% 的氨水为沉淀剂,利用化学共沉淀法制备了具有尖晶石结构的 Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄系列纳米晶。通过 XRD、SEM

和 VSM 分别对 Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄ 纳米晶的结构、形貌、 尺寸和磁性能进行了表征。结果表明:制备的样品均 为纯尖晶石结构铁酸盐纳米晶;晶粒为球形,粒径分 布较窄,均在 20-40nm 之间; Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄ 纳米晶的

比饱和磁化强度(σ_s)、矫顽力(H_c)等随钻含量的增加而增加,逐渐从 ZnFe₂O₄ 的顺磁性转变为 CoFe₂O₄ 的亚铁磁性。

References (参考文献)

- [1] Minbo Tian. Magnetic Materials[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2001. 72(Ch).
- 田民波. 磁性材料[M].北京:清华大学出版社, 2001.72. [2] Ruiting Ma, Haitao Zhao, Gang Zhang. Preparation, Electro-

[2] Runnig Ma, Hando Zhao, Gang Zhang, Treparaton, Electromagnetic and Microwave Absorption Properties of Spinel Nanocrystalline Co-Zn Ferrite[J]. Nanotechnology and Precision Engineering, 2009, 7(1):15-19(Ch). 马瑞廷,赵海涛,张罡等. 尖晶石型纳米晶钴锌铁氧体的制 备及其电磁和微波吸收性能[J]. 纳米技术与精密工程, 2009, 7(1): 15-19.

[3] Mi Yan, Xiaoling Peng. Magnetic Base and Magnetic Materials[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006. 123-126 (Ch).

严密, 彭晓领. 磁学基础与磁性材料[M].杭州: 浙江大学出版 社, 2006.123-126.

 [4] Tao Xu, Weitao Fan, Jing Tian, Qingju Liu. Research Progress in Spinel Ferrite Gas-sensing Materials[J]. Materials Review, 2009, 23(14):2-4(Ch).
 徐涛,范维涛,田晶,柳清菊. 尖晶石铁酸盐气敏材料的研

院内, 泡油内, 田田, 柳有匊. 天田石 伏敌监 (载材料的切 究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(14): 2-4.

[5] M.H.Khedr, A.A.Omar, S.A.Abdel-Moaty. Magnetic nanocomposites: Preparation and characterization of Co-ferrite nanoparticles[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2006, 281:8-14.

- [6] K.Maaz, S.Karim, A.Mumtaz, S.K.Hasanain, et al. Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route[J]. Magnetism and Magnetic Materials, 2009, 321:1838-1842.
- [7] Souilah Zahi, Mansor Hashim, A.R.Daud. Preparation of Ni-Zn-Cu ferrite particles by sol-gel technique[J]. Materials Letters, 2006, 60:2803-2806.
- [8] L.Nalbandian, A.Delimitis, V.T.Zaspalis, et al. Hydrothermally prepared nanocrystalline Mn-Zn ferrites: Synthesis and chracterization[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 114:465-473.
- [9] Runhua Qin, Fengsheng Li, Wei Jiang, Hongying Liu, Mingyue Chen. Study on Preparation and Magnetic Property of (Zn_{1-δ}Fe_δ) [Co_δFe_{2-δ}]O₄ Ferrite Nanoparticles[J]. Journal of Functional Materials,2009,9(40):1468-1470(Ch).
 秦润华,李风生,姜炜,刘宏英,陈明月. 尖晶石型(Zn_{1-δ}Fe_δ) [Co_δFe_{2-δ}]O₄ 铁氧体纳米粒子的制备与磁性研究[J]. 功能材料, 2009, 9(40): 1468-1470.
- [10] Adolfo Franco Júnior, Emília Celma de Oliveira Lima, Miguel A. Novak, et al. Synthesis of nanoparticles of Co_xFe_(3-x)O₄ by combustion reaction method[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007,308: 198-202.
- [11] Yongfa Zhu. Characterization and Testing Technology of Nanomaterials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006. 159-161(Ch).
 朱永法. 纳米材料的表征与测试技术[M].北京:化学工业出版
- 社, 2006.159-161.
 [12] Keli Zhang. Solid State Inorganic Chemistry[M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2005.295-296(Ch).
 张克立. 固体无机化学[M].武汉:武汉大学出版社, 2005.295-296.