

喷射共沉淀法制备纳米 ZnFe_2O_4 及其结构表征

焦 正^{*,1} 李民强² 边历峰² 刘锦淮² 钱逸泰¹

(¹ 中国科学技术大学化学系, 合肥 230061)

(² 中国科学院合肥智能机械研究所, 合肥 230031)

对化学共沉淀法加以改进, 称为喷射共沉淀法。采用喷射共沉淀法制备了 ZnFe_2O_4 纳米粉末材料。采用 XRD、SEM 和 TEM 进行结构分析, 结果表明, 喷射共沉淀法制备的 ZnFe_2O_4 纳米粉末颗粒细小均匀, 形状完整。由于纳米尺寸效应的存在, 纳米 ZnFe_2O_4 粉末材料具有铁磁性。从流体力学角度分析了喷射共沉淀法中物质的输运和反应过程, 并解释了试验结果。认为喷射共沉淀法是一种较好的制备氧化物纳米粉末材料的方法。

关键词: 化学共沉淀 纳米材料 ZnFe_2O_4

分类号: O614.41*1

通常的正尖晶石结构 ZnFe_2O_4 不具有磁性。只有反尖晶石结构的 ZnFe_2O_4 被用于软磁材料。近年来研究者发现当 ZnFe_2O_4 尺寸小到一定程度时, 由于结构发生转变, 具有良好的磁性^[1]。 ZnFe_2O_4 还是一种新颖的气敏材料, 作为气体传感器, 可以用于氯气和乙醇气体的检测^[2~4]。因此受到研究者越来越多的重视。文献中报道的 ZnFe_2O_4 制备方法包括化学共沉淀法、溶胶凝胶法、RF 溅射法等。为了制备具有较小的纳米尺寸和特殊性能的 ZnFe_2O_4 , 本文中通过分析化学共沉淀法中晶体的成核和生长过程, 对化学共沉淀法加以改进, 称为喷射共沉淀法, 制备了 ZnFe_2O_4 纳米粉末材料, 并对其结构特性进行了表征。采用 XRD、SEM 和 TEM 进行结构分析, 结果表明, 喷射共沉淀法制备的 ZnFe_2O_4 纳米粉末颗粒细小均匀, 形状完整。由于纳米尺寸效应的存在, 纳米 ZnFe_2O_4 粉末材料具有铁磁性。从流体力学角度分析了喷射共沉淀法中物质的输运和反应过程, 解释了喷射共沉淀法制备纳米粉末的原理。认为喷射共沉淀法是一种效果良好的制备氧化物纳米粉末材料的方法。

1 实 验

ZnFe_2O_4 粉末样品用化学共沉淀法制备。广东台山化工厂生产的分析纯 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和江苏徐州试剂三厂生产的分析纯 ZnCl_2 按 $\text{Zn}/\text{Fe} = 1:2$ 摩尔比的比例溶解在去离子水中, 如有沉淀, 可滴加稀盐酸至沉淀消失。以 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度的氨水滴定, 直至 pH 值大于 7。沉淀用去离子水多次洗涤, 干燥后在 700°C 下热处理 6hr, 得到 ZnFe_2O_4 粉末。

为了减小制备粉末样品的粒子尺度分布, 提高均匀程度和改善性能, 我们对化学共沉淀法进行了改进, 目的在于将晶粒的成核和生长过程分开, 快速大量成核, 均匀生长。改进的反应装置示于图 1。

收稿日期 2001-03-04。收修改稿日期: 2001-05-25。

国家自然科学基金资助项目 (No. 69774028)。

* 通讯联系人。

第一作者 焦 正, 男, 29 岁, 博士后, 研究方向: 无机化学、智能材料。

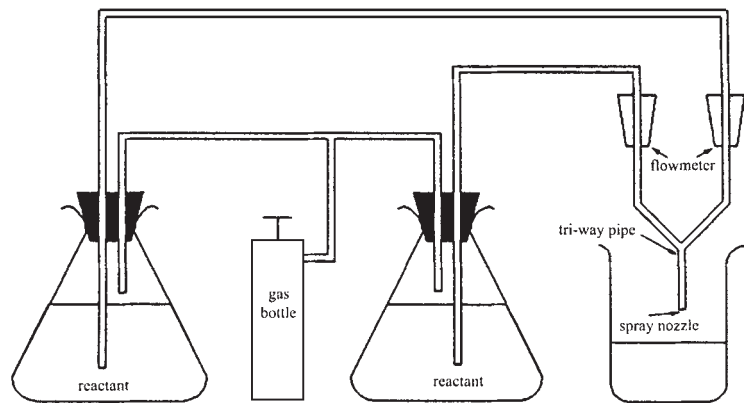


图 1 喷射共沉淀法示意图

Fig. 1 Scheme of spraying coprecipitation

改进后的化学共沉淀法(称为喷射共沉淀法),压缩空气推动反应液(含 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 离子的反应液和氨水)快速沿管路流动,经过流量计,在三通处快速混合并发生化学反应,混合液最后喷射入反应容器,生成沉淀。后续的洗涤、干燥和热处理方法与常规方法相同。

最终制备的 ZnFe_2O_4 粉末样品分别进行了差热分析、XRD、SEM 和 TEM 分析。差热分析实验使用的仪器是岛津(shimadzu) DTA-50 型差热分析仪,空气气氛,升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。XRD 分析在理光 Geigerf/ex 转靶 X 射线衍射仪上进行。粒子表面形貌观测在日本日立 HITACHI X-650 型扫描电子显微镜上进行。

2 结果与讨论

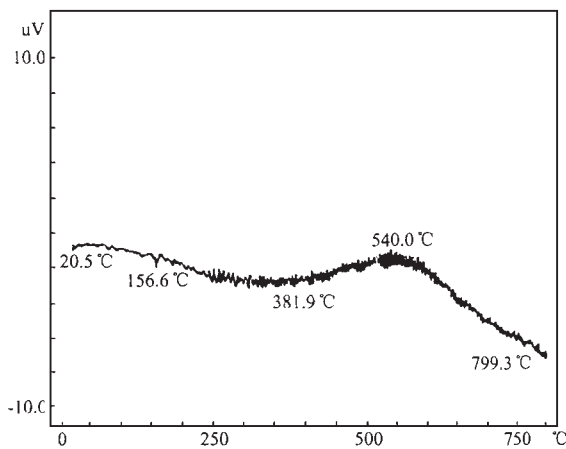
制备的粉末样品在马福炉中进行热处理,处理温度为 700°C 下 6 小时,得到 ZnFe_2O_4 粉末。图 2 是样品的差热分析曲线。

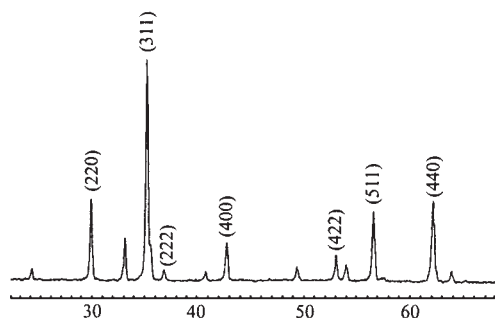
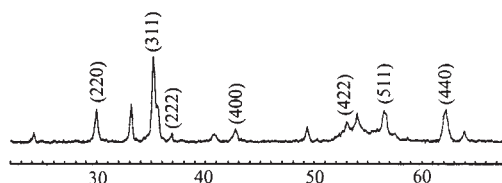
由于样品已经在红外线烘箱中充分干燥,在升温过程中,低温段没有很强的峰。在 $450 \sim 560^\circ\text{C}$ 范围内有一个较宽的放热峰,说明固相反应在此温区进行。在 650°C 以上无明显热效应,说明固相反应已经进行完全。根据这一实验结果,热处理的典型温度条件定在 700°C 。

热处理后的 ZnFe_2O_4 粉末样品 XRD 图谱如图 3 和图 4。

经检索 JCPDS 卡(JCPDS CARD FILE No. 22 ~ 1012),确认为尖晶石结构 ZnFe_2O_4 , 空间群为 $F_{d3m}(227)$ 。

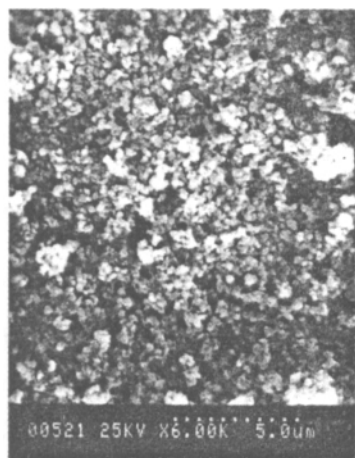
对图 3, 根据 Scherrer 公式^[5], 计算晶粒的平均尺寸 D , 得到 ZnFe_2O_4 的平均粒子尺寸为 40nm 。这一结果略好于文献报道结果^[6]。对于喷射共沉淀法制备的 ZnFe_2O_4 , 从图 4 中可以发

图 2 ZnFe_2O_4 粉末样品的 DTA 曲线Fig. 2 DTA plot of ZnFe_2O_4 before sintering

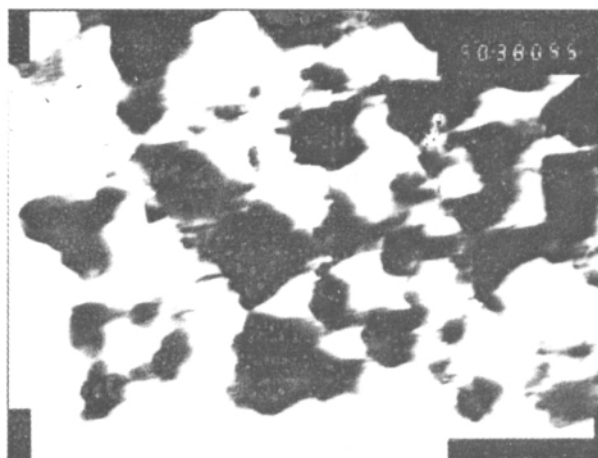
图 3 化学共沉淀法制备 ZnFe_2O_4 粉末的衍射谱Fig. 3 XRD pattern of ZnFe_2O_4 prepared by coprecipitation图 4 喷射法制备 ZnFe_2O_4 粉末的衍射谱Fig. 4 XRD pattern of ZnFe_2O_4 prepared by spraying coprecipitation

现所有的谱峰有明显的宽化, 根据公式计算得到平均粒子尺寸小于 20nm, 大大小于普通化学共沉淀法制备的粒子尺寸。

图 5 是普通化学共沉淀法制备的 ZnFe_2O_4 粉末的扫描电镜和透射电镜照片。可以发现粒子大小非常均匀。图 6 是喷射共沉淀法制备的 ZnFe_2O_4 粉末的电镜照片, 与图 5 相比较, 证实了喷射共沉淀法对改善粒子尺寸和大小分布所起的作用。而且在 ZnFe_2O_4 粉末的 TEM 照片中, 由于分散的比较好, 可以清晰地观察到单个 ZnFe_2O_4 粒子。粒子为球形, 大小均匀, 按一定的规律排列。SEM 照片上同样可以看到粒子细小均匀, 形状完整。



(a) SEM

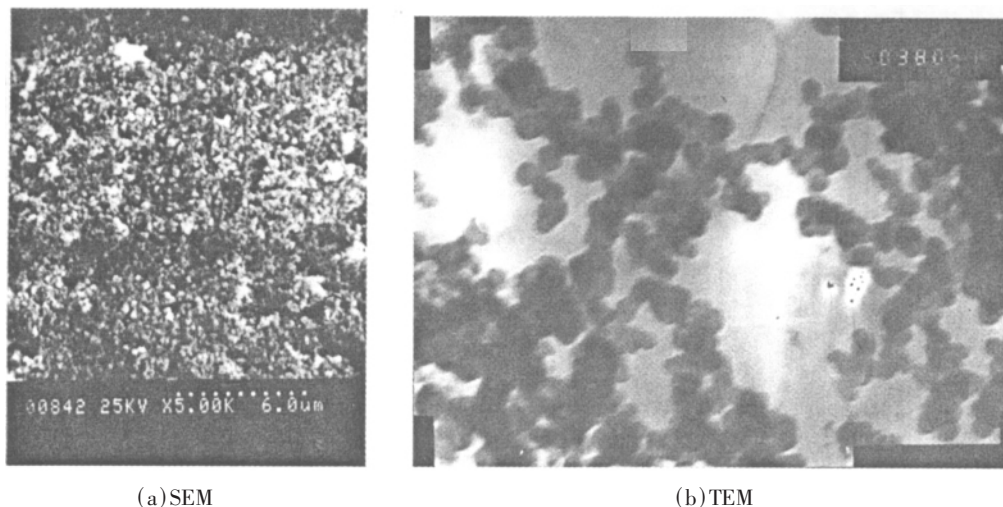


(b) TEM

图 5 化学共沉淀法制备 ZnFe_2O_4 粉末的 SEM 和 TEM 照片Fig. 5 SEM and TEM graphs of ZnFe_2O_4 prepared by coprecipitation

在化学共沉淀法的反应过程中, 导致反应液混合和反应的机理是分子扩散。分子扩散是相对分子运动造成的。在任何存在两种分子的系统中, 只要时间足够长, 分子将相互混和, 形成分子尺度上的均匀混合物。任何混和过程, 最终都趋于这种均匀。但是由于分子扩散的速率很慢, 不能满足实际的需要。

在通常的化学共沉淀反应中, 反应液的混合是采用滴定的方式。当某一反应液的液滴进入另一反应液体系中时, 被另一反应液所包围, 分子扩散和成核反应在液滴表面进行, 能够参加

图 6 喷射共沉淀法制备 ZnFe_2O_4 粉末的 SEM 和 TEM 照片Fig. 6 SEM and TEM graphs of ZnFe_2O_4 prepared by spraying coprecipitation

反应的分子数量较少, 因此成核数目也较少。形成的晶核扩散入反应液体系, 进一步生长, 同时, 在其他液滴表面又进行着成核反应, 晶体的成核和生长宏观上同时进行。综上所述, 这种方法生长的粒子, 相对粒子尺寸会比较大, 而且粒子尺寸的分布会比较宽。

在喷射法中, 由于有湍流存在, 湍流扩散可以使流体破碎为许多小的微团。不同微团的组分是不同的, 在极端状况下, 相接触的两微团, 分别为两种反应液的纯组分。分子扩散使组分通过微团之间的边界进行反应。微团越小, 提供分子扩散的面积越大, 有利于加速反应的进行。

在我们的实验装置中, 反应液在三通管中混合, 流经直管进入反应容器的时间约为 0.1 s。这段时间足够反应液相互充分混合和反应。因此, 成核反应完全在直管中进行。形成的晶核进入反应容器, 在一定温度和搅拌条件下进行生长过程。所以喷射方法可以将成核和生长过程分开进行。首先在管道中充分混合反应, 大量成核, 然后在反应容器中继续生长。采用这种方法, 可以得到颗粒细小、分布均匀的粒子。

在做原子力显微镜分析时, 发现 ZnFe_2O_4 具有磁性, 使针尖无法调准。从结构上说, ZnFe_2O_4 应该净磁为零, 有研究者用低能离子散射和 Mössbauer 谱分析^[7~10], 发现在具有磁性的 ZnFe_2O_4 粒子中, 有一部分 Zn 占据了八面体位置。Zn 占据 B 位的比例随粒子尺寸减小而增大, 同时有部分 Fe 占据四面体位置, 可以描述为 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x[\text{Zn}_x\text{Fe}_{2-x}]\text{O}_4$, 磁性的产生可以归因于 Fe 的 A-B 位短程相互作用。由于 ZnFe_2O_4 样品的粒子尺寸大约在 20 nm, 非常小的粒子使结构与标准的尖晶石结构有较大的偏差, 在宏观上反映为观察到磁性。

3 结 论

对化学共沉淀法加以改进, 设计了喷射共沉淀法工艺路线和装置, 并制备了 ZnFe_2O_4 纳米粉末材料。结构分析结果表明, 喷射共沉淀法制备的 ZnFe_2O_4 纳米粉末与普通化学共沉淀法相比, 颗粒细小均匀, 形状完整。由于纳米尺寸效应的存在, 纳米 ZnFe_2O_4 粉末材料具有铁磁性。

参 考 文 献

- [1] Chen J. et al *J. Magn. Magn. Mater.*, **1995**, **146**, 291.
- [2] Gopal Reddy C. V. et al *Sensors and Actuators*, **1999**, **B55**, 90.
- [3] CHU Xiang-Feng et al *Sensors and Actuators*, **1999**, **B55**, 19.
- [4] Nakamura Shin et al *J. Alloys and Compounds*, **1998**, **275 ~ 277**, 574.
- [5] Birks L. S., Friedman H. *J. Appl. Phys.*, **1946**, **17**, 687.
- [6] Mitchell D. W. et al *The American Phys. Soc.*, **1996**, **53**, 7684.
- [7] Ho J. C. et al *Phys. Rev.*, **1995**, **B52**, 10122.
- [8] Schiessl W. et al *J. Am. Phys. Soc.*, **1996**, **53**, 9143.
- [9] Anantharaman M. R. et al *J. Magn. Magn. Mater.*, **1998**, **189**, 83.
- [10] Jeyadevan B., Tohji K., Nakatsuka K. *J. Appl. Phys.*, **1994**, **76**, 6325.

The Preparation of Nano ZnFe_2O_4 by Spraying Coprecipitation and its Structure Analysis

JIAO Zheng¹ LI Ming-Qiang² BIAN Li-Feng² LIU Jin-Huai² QIAN Yi-Tai¹

(¹ Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230061)

(² Hefei Institute of Intelligent Machines, Chinese Academy of Science, Hefei 230031)

In this paper ZnFe_2O_4 nano powders were prepared by improved coprecipitation method, which was called spraying coprecipitation. The XRD, SEM and TEM analysis shows the powder size is below 20nm. It was found that the nano powder shows ferrimagnetic characteristics, which is due to nano size effect. The transportation and reaction of materials in spraying coprecipitation process was discussed by hydrodynamics mechanism. The results demonstrated that spraying coprecipitation can be a new method to prepare nano oxide powders.

Keywords: coprecipitation nano-powder ZnFe_2O_4