

Fe₃O₄ 和 Zn²⁺ 掺杂型 Zn_{1-x}Fe_{2+x}O₄ 纳米晶的溶剂热合成和电磁性能

颜爱国^{1,2}, 刘浩梅³, 刘娉婷¹, 郝喜海^{1,2}, 刘跃军^{1,2}

(1. 湖南工业大学包装新材料与技术重点实验室, 2. 包装与材料学院, 3. 电气与信息学院, 株洲 412008)

摘要 利用溶剂热法, 在醋酸钠静电保护剂的辅助下, 成功制备出 Fe₃O₄ 和 Zn²⁺ 掺杂型 Zn_{0.07}Fe_{2.93}O₄ 纳米晶. 利用 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜等对样品的晶体结构、粒径、形貌和化学组成进行了分析. 结果表明, 所得纳米晶的粒径均匀, 形貌为球形, 分散度好; Zn_{0.07}Fe_{2.93}O₄ 纳米晶的平均粒径(70 nm)明显小于 Fe₃O₄(170 nm). 磁性能测量结果表明, 室温下 Zn_{0.07}Fe_{2.93}O₄ 的饱和磁化强度(54.2 A·m²·kg⁻¹)小于 Fe₃O₄(81.6 A·m²·kg⁻¹). 利用矢量网络分析仪对样品的电磁性能和吸波性能进行了研究. 结果表明, Zn²⁺ 掺杂型 Zn_{0.07}Fe_{2.93}O₄ 纳米晶的吸波性能优于 Fe₃O₄, 前者的最大吸收峰(-19.3 dB)大于后者(-9.8 dB), 且吸收峰低于 -10 dB 的峰宽达 2.5 GHz.

关键词 四氧化三铁; Zn_{1-x}Fe_{2+x}O₄; 纳米晶; 溶剂热; 电磁性能

中图分类号 O614

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)03-0447-05

近年来, 纳米材料在微波吸收方面的应用研究十分活跃^[1,2]. 与传统微米级材料相比, 纳米材料具有大的比表面积、高的表面原子比例和大量的悬挂键等独特的理化性质. 大的比表面积使得颗粒对微波辐射发生多重散射, 大量悬挂键的存在使得材料易被电磁波极化, 因此, 纳米材料具有优异的电磁性能和优良的微波吸收特性. 在纳米吸波材料中, 磁性吸收剂如氧化铁/氮化铁、铁钴/铁镍合金以及多铁磁等^[3~8]的研究是学术界和相关技术领域关注的课题.

尖晶石型铁氧体磁性纳米材料由于具有优异的电磁性能和在信息记录材料、磁流体、微波吸收、医药和磁性防伪油墨等方面的巨大应用潜力而备受重视^[9~11]. 文献[12]结果表明, 铁氧体材料的制备方法、粒径、形貌及掺杂阳离子的种类和含量等都会对其电磁性能产生不同程度的影响. 因此, 有目的地改变上述影响因素以实现铁氧体材料电磁性能的调控是材料科学研究的热点之一.

近年来, 国内外已发展出多种能有效制备 Fe₃O₄ 纳米粒子的方法, 包括机械球磨法、共沉淀法、水热法、溶胶-凝胶法、微乳液法和热分解法等^[13~16]. 然而, 这些方法有的步骤较多, 有的所用化学原料较多(4种以上), 有的用到剧毒药品, 有的只对铁氧体纳米晶进行形貌或粒径的调控合成. 设计一条简单和环境友好的路线来合成 Fe₃O₄ 纳米材料, 并对其进行阳离子掺杂以合成不同化学组成的新型铁氧体纳米材料, 依然具有挑战性. 我们利用溶剂热法对 Fe₃O₄ 纳米晶的合成进行了较为系统的研究, 得到了不同粒径和形貌的 Fe₃O₄ 纳米晶, 并探讨了粒径和形貌对 Fe₃O₄ 粉体材料电磁性能的影响^[17~19]. 本文利用该法进一步探讨了 Zn²⁺ 掺杂对 Fe₃O₄ 磁性能和电磁参数的影响, 并利用 MATLAB 编程对测得的电磁参数数据进行了模拟计算, 获得了 Zn²⁺ 掺杂对吸波效能的影响规律.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、氯化锌(ZnCl₂)、乙二醇(HOCH₂CH₂OH)、醋酸钠(NaAc·3H₂O)和无水

收稿日期: 2009-07-31.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 10672197)、湖南省杰出青年基金(批准号: 07JJ1001)和印刷工程国家特色专业(批准号: TS10433)资助.

联系人简介: 刘跃军, 男, 博士, 教授, 主要从事新型包装材料的制备及功能化研究. E-mail: yjliu_2005@126.com

乙醇等均为分析纯试剂.

Bruker D8 型 X 射线衍射仪 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$, $V = 40 \text{ kV}$, $I = 40 \text{ mA}$, 德国 Bruker 公司); XL30 S-FEG 型扫描电子显微镜 ($V = 20 \text{ kV}$, 美国 FEI 公司); JEM-200CX 型透射电子显微镜 ($V = 160 \text{ kV}$, 日本 JEOL 公司); HH-15 型振动样品磁场计 (南京大学仪器厂); 8720ET 型矢量网络分析仪 (美国安捷伦公司).

1.2 实验过程

1.2.1 Fe_3O_4 纳米晶的合成 参照文献[18]方法, 将 $3.0 \text{ mmol FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 均匀分散在 25.0 mL 乙二醇中制成溶液, 在磁力搅拌下加入 NaAc (15.0 mmol), 使之充分分散, 然后将该混合物转移至 50 mL 高压釜中密封, 再将高压釜置于恒温箱中加热至 $160 \sim 180 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 $8 \sim 72 \text{ h}$. 自然冷却, 将所得悬浊液离心分离得到黑色的粉末状物质. 用无水乙醇洗涤该粉末 4 次以除去表面吸附的活性剂和溶剂, 在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 6 h 以除去粉末表面吸附的无水乙醇, 最终制得 Fe_3O_4 纳米晶.

1.2.2 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ 纳米晶的制备 按摩尔比 1:2 称取可溶性锌盐 ZnCl_2 和 FeCl_3 , 加入 25.0 mL 乙二醇中, 充分分散, 其余步骤同上, 可制得 Zn^{2+} 掺杂型 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ 纳米晶.

2 结果与讨论

2.1 Fe_3O_4 和 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ 纳米晶的合成与表征

为得到结晶完整的 Fe_3O_4 纳米晶, 研究了反应温度和时间等因素对 Fe_3O_4 颗粒结晶性能的影响. 结果表明, 最佳反应温度为 $180 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间为 24 h . 图 1(A) 是在上述条件下制得粉末样品的 X 射线衍射图 (XRD). 由图 1(A) 可知, 该粉末样品为立方晶系尖晶石结构的 Fe_3O_4 , 晶格常数 $a = 0.8396 \text{ nm}$ (JCPDS 75-1629), 没有发现不纯的衍射峰, 说明用该法成功地制备出纯净的 Fe_3O_4 晶体. 图 1(B) 为 ZnCl_2 和 FeCl_3 按摩尔比 1:2 (总摩尔数为 3.0 mmol) 混合制备的 Zn^{2+} 掺杂型 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ 粉末的 XRD. 从图 1(B) 可以看出, $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ 具有立方晶系尖晶石结构, 没有杂相出现.

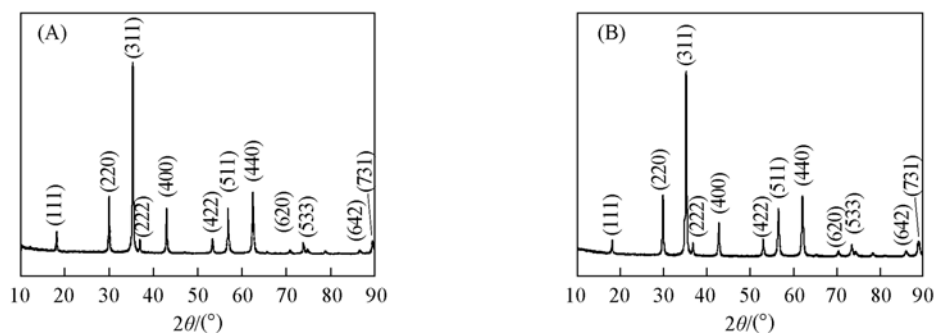


Fig. 1 XRD patterns of different samples synthesized with the protective reagent of NaAc at $180 \text{ }^\circ\text{C}$

(A) Fe_3O_4 ; (B) $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$.

从图 2(A) Fe_3O_4 粉末的扫描电镜图可知, Fe_3O_4 颗粒的形貌为规整的球形, 表面光滑, 粒径均匀, 平均粒径 170 nm . 为了确定该样品的化学组成, 还对其作了能谱分析 (EDS), 结果见图 2(B). 从该图以及给出的数据看, 所得样品由 Fe 和 O 元素组成, 没有检测到其它元素; 且 Fe 与 O 的原子个数比接近 3:4, 与 Fe_3O_4 的化学式吻合. 由图 2(C) $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ 样品的扫描电镜图可见, $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ 为球形纳米粒子, 表面粗糙, 粒径较均匀, 粒径大小在 70 nm 左右. 图 2(D) 是 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ 样品的 EDS 图. 数据分析表明, $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ 晶体由 Fe, Zn 和 O 元素组成, 但 Fe 和 Zn 元素的比例为 43:1 (化学式为 $\text{Zn}_{0.07}\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$), 远小于两者的原始添加比例 2:1, 显示反应体系中仅有少量的 Zn^{2+} 参与了 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ 的结晶过程.

据文献[20]报道, 尖晶石型 ZnFe_2O_4 晶体中 Zn^{2+} 有强烈的“A 位”倾向性, 往往占据晶格的四面体中心, 大尺度 ZnFe_2O_4 晶体属于典型的“正型”分布. 然而, 在本实验中, 尽管加入了化学计量比 (Fe 和 Zn 元素的起始摩尔比为 2:1) 的 2 种阳离子, 所得产物中 Zn 元素的含量却严重偏低. 此外,

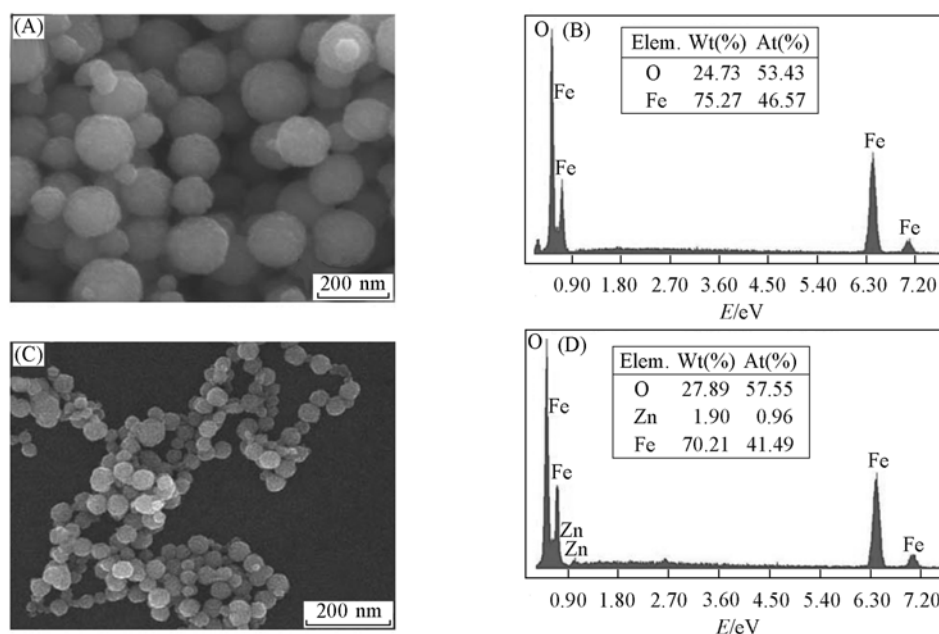


Fig. 2 Representative SEM images(A, C) and EDS patterns(B, D) of fabricated nanoparticles

(A) and (B) Fe_3O_4 ; (C) and (D) $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$.

$\text{Zn}_{0.07}\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$ 纳米晶的粒径(70 nm)也小于 Fe_3O_4 (170 nm). 为了解释这些现象, 基于 Rath 等^[21] 的研究成果, 我们对 $\text{Zn}_{0.07}\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$ 纳米晶的形成机理解释如下: 在锌铁氧体晶核的形成和生长过程中, Zn^{2+} 优先被吸附于四面体 A 位, 从而阻碍了 Fe 离子在 A 位的吸附, “驱使” Fe 离子只能吸附到八面体 B 位上. 这种 Zn^{2+} 的“A 位”选择性吸附必然导致 Zn^{2+} 不能充分地参与到晶核的形成和生长过程中, 最终只有少量的 Zn^{2+} 能够进入晶格, 同时也限制了晶核的充分生长, 导致 $\text{Zn}_{0.07}\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$ 粒子粒径明显小于 Fe_3O_4 粒子(类似的现象在文献[13]中也有报道).

2.2 Fe_3O_4 和 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ 纳米晶的磁性能

利用 HH-15 型振动样品磁强计在常温下($T = 300\text{ K}$) 分别对 Fe_3O_4 和 $\text{Zn}_{0.07}\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$ 样品进行磁性测量, 得到图 3 所示的磁滞回线. 由图 3 可见, 2 种样品的磁滞回线均为瘦长形, 表现出典型的软磁材料特性; 但是, Fe_3O_4 纳米晶的饱和磁化强度($81.6\text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$)明显大于 $\text{Zn}_{0.07}\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$ 样品($54.2\text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$), 这可能与 2 种产物的化学组成以及阳离子分布有关. 铁氧体材料的磁性能源于晶格内部的磁性离子之间的超交换作用, 其中以“A-B”超交换作用最强, 单位体积内“A-B”超交换作用的减少会导致饱和磁化强度的降低^[20]. 在 Fe_3O_4 材料中掺杂一定数量的 Zn^{2+} 后, Zn^{2+} 占据 A 位. 由于 Zn^{2+} 是非磁性离子, 和 Fe 离子之间不能发生超交换作用, 导致单位体积内磁性离子之间“A-B”超交换作用的减少, 从而降低了 $\text{Zn}_{0.07}\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$ 的饱和磁化强度. 此外, 粒径也是影响饱和磁化强度的重要因素, 大颗粒的 Fe_3O_4 纳米晶也有利于其饱和磁化强度的提高^[19,22].

2.3 Fe_3O_4 和 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ 纳米晶的电磁性能

介电常数和磁导率是表征吸收剂电磁特性的本征参数, 在交变磁场的作用下, 二者分别用复数形式表示为 $\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon''$ (ε' 和 ε'' 分别表示复介电常数的实部和虚部) 及 $\mu_r = \mu' - j\mu''$ (μ' 和 μ'' 分别表示复磁导率的实部和虚部). 为探讨 Zn^{2+} 掺杂对 Fe_3O_4 吸收剂的吸波性能的影响, 采用矢量网络分析仪在 2 ~ 18 GHz 范围内分别测量 Fe_3O_4 和 $\text{Zn}_{0.07}\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$ 这 2 个样品的电磁参数, 得到图 4 所示的电磁参数频谱

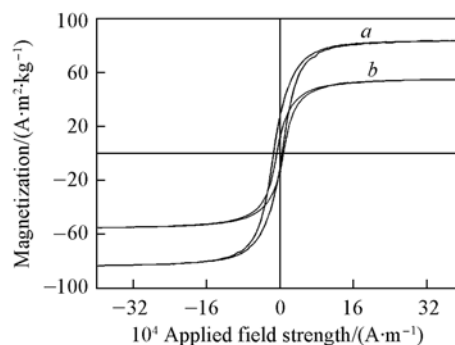


Fig. 3 Hysteresis loops of different samples at room temperature

a. Fe_3O_4 ; b. $\text{Zn}_{0.07}\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$.

图. 图 4 中(A)~(D)分别表示复介电常数实部(ϵ')、复介电常数虚部(ϵ'')、复磁导率实部(μ')及复磁导率虚部(μ'')与电磁波频率关系曲线, a 和 b 分别表示 Fe_3O_4 和 $\text{Zn}_{0.07}\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$ 样品. 从图 4 中可以发现, 在整个 2~18 GHz 范围内, b 的 ϵ' 均小于 a , 但是 b 的 ϵ'' 在 2~15.3 GHz 却大于 a ; 在中低频的宽广范围内, a 与 b 的复磁导率实部和虚部的变化趋势一致, 在高频范围内 ($f > 15$ GHz), b 的复磁导率实部和虚部均大于 a .

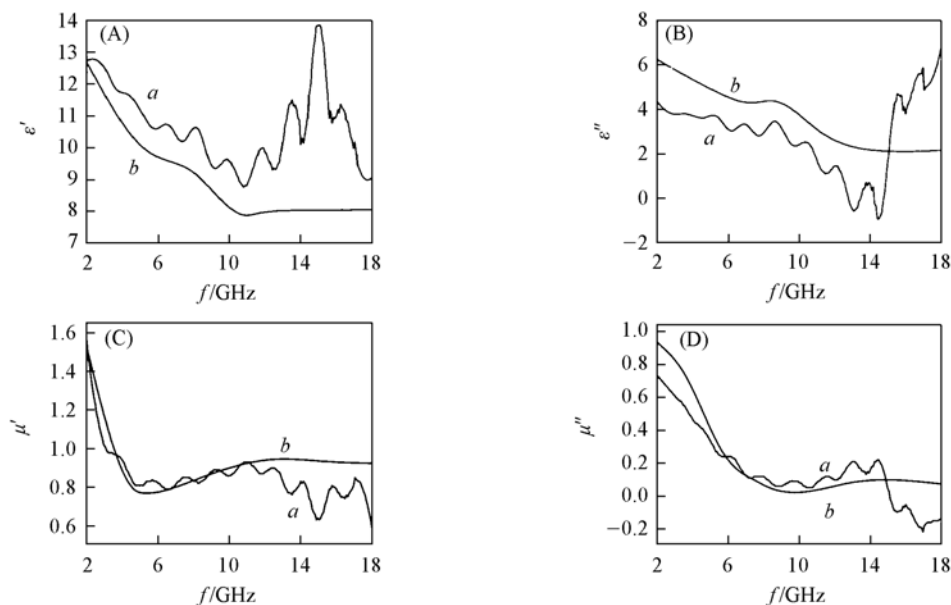


Fig. 4 Frequency dependence on real (ϵ') and imaginary parts (ϵ'') of permittivity and real (μ') and imaginary parts (μ'') of permeability for different nanocrystallines

a . Fe_3O_4 ; b . $\text{Zn}_{0.07}\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$.

根据上述电磁参数的测试结果, 利用 MATLAB 程序进行模拟计算, 计算公式及过程参照文献 [7,23] 方法 (Fe_3O_4 和 $\text{Zn}_{0.07}\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$ 2 个样品粉末与石蜡以 3:1 的质量比混合均匀, 然后均被压制成药环, 其厚度 d 分别为 3.27 和 2.95 mm), 可得到相应的反射率 (R) 与频率 (f) 的关系曲线 (图 5). 从图 5 可以看出, Zn^{2+} 掺杂对 Fe_3O_4 吸收剂在中低频范围内的吸波效能有明显的改善, 相对于 Fe_3O_4 的最大吸收峰 (4.3 GHz, -9.8 dB) 而言, $\text{Zn}_{0.07}\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$ 的最大吸收峰在 8.3 GHz 达到 -19.3 dB, 增加近一倍, 吸收峰低于 -10 dB 的峰宽达 2.5 GHz (从 7.2 GHz 到 9.7 GHz). 吸波性能是介电常数和磁导率共同作用的结果, 在交变磁场中, ϵ'' 和 μ'' 分别表征电能损耗和磁能损耗, 且其大小与损耗能量成正比. 结合图 4 及其结果分析, 我们认为 $\text{Zn}_{0.07}\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$ 在中低频范围内吸波性能的改善主要是由 ϵ'' 引起的.

3 结 论

利用溶剂热法, 在醋酸钠静电保护剂的辅助下, 成功制备了 Fe_3O_4 和 $\text{Zn}_{0.07}\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$ 纳米晶. X 射线衍射分析显示, 合成的纳米晶具有立方晶系尖晶石型结构. 扫描电镜分析表明, 所制得的纳米晶粒径均匀, 形貌均为球形, 但是 $\text{Zn}_{0.07}\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$ 的粒径明显小于 Fe_3O_4 . 磁性能和电磁性能检测表明, Zn^{2+} 掺杂对 Fe_3O_4 的性能有明显影响, $\text{Zn}_{0.07}\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$ 的饱和磁化强度比 Fe_3O_4 纳米晶样品的低, 但是吸波性能却明显优于后者.

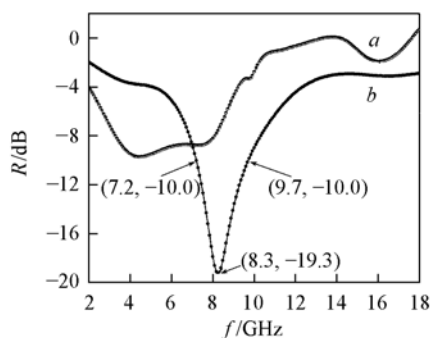


Fig. 5 Absorption characteristics of different nanoparticles at radar band from 2—18 GHz

a . Fe_3O_4 ; b . $\text{Zn}_{0.07}\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$.

参 考 文 献

- [1] Cao M. S. , Shi X. L. , Fang X. Y. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J] , 2007 , **91** : 203110-1—203110-3
- [2] Che R. C. , Zhi C. Y. , Liang C. Y. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J] , 2006 , **88** : 033105-1—033105-3
- [3] Kang Y. Q. , Cao M. S. , Yuan J. , *et al.* . Mater. Lett. [J] , 2009 , **63** : 1344—1346
- [4] Zhang X. F. , Dong X. L. , Huang H. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J] , 2006 , **89** : 053115-1—053115-3
- [5] Cao M. S. , Wang R. G. , Fang X. Y. , *et al.* . Powder Technol. [J] , 2001 , **115** (1) : 96—98
- [6] Shi X. L. , Cao M. S. , Yuan J. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J] , 2009 , **95** (16) : 163108-1—163108-3
- [7] Liu X. G. , Geng D. Y. , Choi C. J. , *et al.* . J. Nat. Prod. [J] , 2009 , **11** (8) : 2097—2104
- [8] Han Z. , Li D. , Wang H. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J] , 2009 , **95** (2) : 023114-1—023114-3
- [9] Caruso F. , Spasova M. , Susha A. A. , *et al.* . Chem. Mater. [J] , 2001 , **13** : 109—116
- [10] Woo K. , Lee H. J. , Ahu J. , *et al.* . Adv. Mater. [J] , 2003 , **15** : 1761—1764
- [11] Yu A. , Mizuno M. , Sasaki Y. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J] , 2002 , **81** : 3768—3771
- [12] Misra R. D. K. , Gubbala S. , Kale A. , *et al.* . Mater. Sci. Engineering B [J] , 2004 , **111** : 164—174
- [13] Rath C. , Anand S. , Das R. P. , *et al.* . J. Appl. Phys. [J] , 2002 , **91** : 2211—2215
- [14] Albuquerque A. S. , Ardisson J. D. , Macedo W. A. A. , *et al.* . J. Appl. Phys. [J] , 2000 , **87** (9) : 4352—4357
- [15] Jeyadevan B. , Tohji K. , Nakatsuka K. , *et al.* . J. Magn. Magn. Mater. [J] , 2000 , **217** : 99—105
- [16] Hyeon T. . Chem. Commun. [J] , 2003 , **8** : 927—934
- [17] Yan A. G. , Liu X. H. , Qiu G. Z. , *et al.* . Solid State Commun. [J] , 2007 , **144** : 315—318
- [18] YAN Ai-Guo(颜爱国) , QIU Guan-Zhou(邱冠周) , LIU Xiao-He(刘小鹤) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2008 , **29** (1) : 23—27
- [19] Yan A. G. , Liu X. H. , Qiu G. Z. , *et al.* . Journal of Alloys and Compounds [J] , 2008 , **458** : 487—491
- [20] Kundu A. , Upadhyay C. , Verma H. C. . Phys. Lett. A [J] , 2003 , **311** : 410—415
- [21] Rath C. , Mishra N. C. , Anand S. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J] , 2000 , **76** : 475—477
- [22] Wang X. H. , Ren T. L. , Li L. Y. , *et al.* . J. Magn. Magn. Mater. [J] , 1998 , **184** (1) : 95—100
- [23] Yusoff A. N. , Abdullah M. H. , Ahmad S. H. , *et al.* . J. Appl. Phys. [J] , 2002 , **92** : 876—882

Solvothermal Synthesis and Electromagnetic Properties of Fe_3O_4 and Its Zn^{2+} -Substituted $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ Nanocrystallines

YAN Ai-Guo^{1,2} , LIU Hao-Mei³ , LIU Ping-Ting¹ , HAO Xi-Hai^{1,2} , LIU Yue-Jun^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Packaging New Material & Technology, 2. College of Packaging & Material, 3. College of Electrical & Information Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412008, China)

Abstract Fe_3O_4 and $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ nanocrystallines were successfully prepared using NaAc as protective reagents via solvothermal method. The structure, size, morphology and chemical composition of the products were investigated in detail by X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscopy(SEM). The results indicate that the monodisperse nanocrystallines are nanospheres and the averaged size of $\text{Zn}_{0.07}\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$ (70 nm) is smaller than that of Fe_3O_4 (170 nm). The magnetic properties of the sample were investigated and revealed that the saturation magnetization($54.2 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) of $\text{Zn}_{0.07}\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$ nanocrystalline was smaller than that of Fe_3O_4 ($81.6 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$). The electromagnetic performance and microwave adsorption efficiency of both nanocrystallines were measured by a vector network analyzer(VNA) technique in a frequency region 2—18 GHz. The results indicate that $\text{Zn}_{0.07}\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$ nanocrystallines exhibit better microwave adsorption efficiency. For example, the $\text{Zn}_{0.07}\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$ nanocrystalline, the reflection loss maximum is 19.3 dB, almost equal to the double values of Fe_3O_4 (9.8 dB), and the bandwidth with a reflection loss more than 10 dB is up to 2.5 GHz.

Keywords Fe_3O_4 ; $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$; Nanocrystalline; Solvothermal; Electromagnetic property

(Ed. : F, G)