

# 尖晶石结构 Ni 掺杂 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒的性能表征

Property characterization of spinel structure

Ni-doped  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles

梁家浩<sup>1,2</sup>, 魏智强<sup>1,2</sup>, 朱学良<sup>2</sup>, 张旭东<sup>2</sup>, 武晓娟<sup>1</sup>, 姜金龙<sup>2</sup>

(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)

LIANG Jia-hao<sup>1,2</sup>, WEI Zhi-qiang<sup>1,2</sup>, ZHU Xue-liang<sup>2</sup>, ZHANG Xu-dong<sup>2</sup>,  
WU Xiao-juan<sup>1</sup>, JIANG Jin-long<sup>2</sup>

(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)

**摘要:** 利用水热法成功合成了纯  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  和不同含量 Ni 掺杂  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒。采用 X 射线衍射 (XRD)、高分辨透射电子显微镜 (HRTEM)、选区电子衍射 (SAED)、X 射线能量色散分析 (XEDS)、紫外可见吸收光谱 (UV-Vis)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 和振动样品磁强计 (VSM) 等测试技术研究掺杂浓度对  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) 样品的晶体结构、形貌、光学性能和磁学性能的影响。结果表明: 所制备的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒结晶良好,  $\text{Ni}^{2+}$  以替代  $\text{Zn}^{2+}$  的形式掺杂到  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  晶格中, 生成立方尖晶石结构  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 。随着 Ni 含量的增加, 晶粒尺寸增大, 晶格常数发生收缩。样品的形貌呈不规则的椭球形, 且颗粒大小比较均匀。红外光谱的吸收峰位置并没有随 Ni 掺杂浓度的增加而变化。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  纳米晶的光学带隙随 Ni 掺杂浓度增加而增大, 与相应块体相比发生蓝移。在室温下, 纯  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米晶呈现超顺磁性, 掺杂样品具有明显的铁磁性。

**关键词:** 掺杂;  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ; 晶体结构; 光学性能; 磁性能

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000042

**中图分类号:** TN304.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)10-0113-07

**Abstract:** Pure and Ni-doped  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles with different contents were successfully prepared *via* hydrothermal method. The influence of nickel doping concentration on the microstructure, morphology, optical and magnetic properties of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) nanocrystals were characterized by X-ray diffraction (XRD), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), selected area electron diffraction (SAED), X-ray energy dispersive spectroscopy (XEDS), ultraviolet-visible absorption spectrum (UV-Vis), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and the vibrating sample magnetometer (VSM) and *etc.* The results show that all  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles are with good crystallization,  $\text{Ni}^{2+}$  enters into  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  lattice in the form of replacing  $\text{Zn}^{2+}$ , and generating cubic spinel structure  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . With the increase of Ni content, the crystalline size increases and the lattice constant shrinks. The morphology of the samples exhibits irregular ellipsoid with uniform particle size. The absorption peak position of FT-IR spectra does not change with the increase of Ni doping concentration. The energy band gap of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanocrystals increases with the increase of Ni doping concentration, and blue shift occurs compared with the corresponding bulk. Pure  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanocrystals exhibit super paramagnetic properties and the doped samples show obvious ferromagnetism at room temperature.

**Key words:** doping;  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ; crystal microstructure; optical property; magnetic property

近年来,尖晶石结构铁氧体纳米晶的独特结构和优良性能引起人们的广泛关注。 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  是一种多功能尖晶石结构半导体材料,也是一种重要的软磁铁氧体材料,禁带宽度较窄(约为  $1.9\text{eV}$ ),属于  $Fd3m$  空间群<sup>[1]</sup>。其具有无毒、化学性质稳定、耐光化学腐蚀、制备简便和成本低等特点,对太阳光敏感,可见光吸收范围广,光催化活性较强<sup>[2-3]</sup>,在生物医学、光催化、磁流体、光电转换、抗菌剂和磁性材料等方面具有广阔的应用前景<sup>[4-7]</sup>。尖晶石结构铁氧体的通式为  $\text{AB}_2\text{O}_4$ ,其中  $A$  和  $B$  分别表示二价金属离子占据的四面体位置和三价金属离子占据的八面体位置。 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  是正尖晶石结构, $\text{Zn}^{2+}$  占据四面体的  $A$  位置, $\text{Fe}^{3+}$  占据八面体的  $B$  位置, $A$  位和  $B$  位金属离子可以相互替换,导致其性质具有多变性<sup>[8-9]</sup>。铁氧体纳米晶的微观结构和物理性能主要取决于其合成方法以及工艺条件,可以通过过渡金属离子掺杂来调整半导体的晶体结构和能带结构,以达到有效控制新型半导体的物理性能<sup>[10-11]</sup>。制备纳米结构  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的技术主要有机械球磨法<sup>[12]</sup>、水热法<sup>[13]</sup>、化学共沉淀法<sup>[14]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[15]</sup>、微乳液法<sup>[16]</sup>、共沉淀法<sup>[17]</sup>、喷雾热解法<sup>[18]</sup> 和静电纺丝法<sup>[19]</sup> 等。与传统技术相比,水热法由于在分子水平上进行反应物之间的相互作用,化学计量比便于控制、反应温度低、合成产物的粒度均匀、纯度高、分散性好,同时操作工艺简单、成本低廉、重复性好、产物的组成和结构容易控制等,是一种理想的制备技术<sup>[20]</sup>。

本工作利用水热法成功合成不同含量  $\text{Ni}$  掺杂  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) 纳米颗粒,并通过 X 射线衍射 (XRD)、高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 和选区电子衍射 (SAED)、X 射线能量色散分析 (XEDS)、紫外可见吸收光谱 (UV-Vis)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 和振动样品磁强计 (VSM) 等表征技术研究  $\text{Ni}$  掺杂浓度对  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  纳米复合材料的形貌、晶体结构、光学性能和磁学性能的影响。

## 1 实验

采用水热法制备  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) 样品。使用的试剂主要有硝酸镍 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸锌 ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、氢氧化钠、无水乙醇和去离子水等,均为分析纯。具体制备过程:根据  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  的化学公式和金属离子的摩尔配比,分别称取  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,溶解于蒸馏水中得到  $0.02\text{mol/L}$  混合金属盐溶液,并在室温下进行

磁力搅拌使之混合均匀。同时称取适量  $\text{NaOH}$  溶于  $40\text{mL}$  蒸馏水中,磁力搅拌至完全溶解,用于调控混合金属盐溶液的  $\text{pH}$  值。称取一定量的表面活性剂 CTAB 缓慢加入上述混合溶液中,磁力搅拌至充分混合。然后将混合溶液转移到聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在  $160^\circ\text{C}$  电热恒温干燥箱中进行  $24\text{h}$  水热反应。反应结束后自然冷却至室温,对所得沉淀分别采用去离子水和无水乙醇反复离心洗涤。最后将样品置于真空干燥器中  $60^\circ\text{C}$  下干燥,即得到  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  样品。

样品的物相结构采用 D/Max-2400X 型射线衍射仪 ( $\text{Cu}$  靶  $\text{K}\alpha$  辐射, X 射线波长为  $0.154\text{nm}$ , 扫描范围为  $10^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速率为  $12^\circ/\text{min}$ , 步长为  $0.02^\circ$ ) 进行分析,并用 Scherrer 公式计算晶粒粒度;样品的形貌、粒径及其分布采用 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜 (加速电压  $200\text{kV}$ , 点分辨率  $0.19\text{nm}$ ) 观察,配以 KEVEX 型 X 射线能量色散分析谱仪 (EDS) 分析确定其化学成分;样品的吸收光谱采用紫外可见近红外光谱仪 (TU-1901) 进行测定;采用 Nicolet Nexus 670FT-IR 型傅里叶变换红外光谱仪进行粉体结构分析;室温下的磁滞回线采用振动试样磁强计 (VSM, Lakeshore 7304) 测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

不同含量  $\text{Ni}$  掺杂  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) 样品的 X 射线衍射图如图 1 所示。纯  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  样品衍射的峰位在  $2\theta = 18.32^\circ, 30.47^\circ, 35.42^\circ, 43.09^\circ, 53.62^\circ, 57.01^\circ$  和  $62.53^\circ$  出现 7 个明显的特征衍射峰,分别对应与  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的 (111), (220), (311), (400), (422), (511) 和 (440) 晶面,与立方尖晶石结构  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的 JCPDS 卡片 (No. 022-1012) 基本一致。所有  $\text{Ni}$  掺杂样品的 XRD 谱图中没有呈现杂质相的衍射峰,各个衍射峰的位置和相对强度与立方相  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  尖晶石结构吻合。

根据 X 射线衍射理论,采用 Scherrer 公式  $D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}$  (其中:  $D$  为晶粒尺寸;  $K$  为常数,铜靶时近似为  $0.89$ ; X 射线波长  $\lambda = 0.154\text{nm}$ ;  $\theta$  为衍射角;  $B$  为主峰半峰宽所对应的弧度值,为实测宽化  $B_m$  与仪器宽化  $B_s$  之差) 计算样品的平均晶粒尺寸。采用布拉格公式  $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$  (其中,  $d_{hkl}$  为晶面间距,  $hkl$  为晶面指数) 和晶体学公式  $a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$  对样品的微结构进行分析计算。不同掺杂浓度  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  样品 (311) 面对应的 X 射线衍射峰  $2\theta$  值、半峰宽

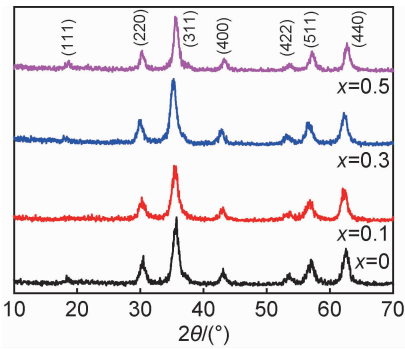


图 1 Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $x=0,0.1,0.3,0.5$ )样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $x=0,0.1,0.3,0.5$ ) samples

(FWHM)、晶面间距  $d_{hkl}$ 、晶格常数  $a$  和晶粒尺寸的测试结果如表 1 所示。可以看出,样品(311)晶面衍射峰的  $2\theta$  值、晶面间距  $d_{hkl}$  和晶格常数  $a$  的值均与标准 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 JCPDS 卡片 (No. 022-1012) ( $\theta=36.836^\circ$ ,  $d_{hkl}=0.244\text{nm}$ ,  $a=0.836\text{nm}$ ) 基本一致。随着 Ni 掺杂浓度的增加,衍射峰  $2\theta$  值增大,半峰宽减小,晶粒尺寸增大,对应的晶面间距和晶格常数呈减少趋势。晶格的畸变变得明显,表现为晶格收缩。结果表明,Ni<sup>2+</sup> 以替代 Zn<sup>2+</sup> 的形式成功掺杂到 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶格中,Ni 离子浓度的变化并不会引起 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的晶体结构变化。通过适当调整掺杂离子的比例,可以控制样品的微观结构,影响样品的晶粒尺寸。掺杂 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米晶的晶格收缩,主要是由于 Ni<sup>2+</sup> 替代 Zn<sup>2+</sup> 掺杂到 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶格中,Ni<sup>2+</sup> 的半径(0.069nm)小于 Zn<sup>2+</sup> 的

半径(0.074nm)。衍射峰的位置、峰宽和峰强度取决于晶格参数,因而随着 Ni 替代 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶格当中的 Zn,晶格参数减小。

表 1 Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $x=0,0.1,0.3,0.5$ )样品的 XRD 测试结果

Table 1 XRD results of Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $x=0,0.1,0.3,0.5$ ) samples

$x$	$2\theta/(\text{^\circ})$	FWHM/ ( $\text{^\circ}$ )	$d_{hkl}/$ nm	$a/\text{nm}$	$D/\text{nm}$
0	35.421	0.668	0.2532	0.839	12
0.1	35.719	0.619	0.2512	0.833	13
0.3	35.839	0.528	0.2510	0.830	16
0.5	35.978	0.422	0.2494	0.827	20

2.2 形貌分析

纯 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的 HRTEM 图和相应粒径分布如图 2 所示。由图 2(a)可知,纯 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的形貌主要为不规则的椭球形,表面比较粗糙,边缘不规整。纳米颗粒之间存在范德华力、库仑力或化学键合作用,呈现不同程度的团聚现象。样品的粒径分布直方图如图 2(b)所示,明显看出颗粒尺寸比较均匀,主要分布在 5~15nm 范围内,平均粒径约为 10nm。图 3 为 Zn<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的 HRTEM 图和相应粒径分布图。与纯 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品相比,掺杂样品的颗粒尺寸变得比较粗大,粒度分布区间变宽,形貌基本是椭球形,表面比较粗糙,粒度主要分布在 10~25nm 范围内,平均粒度约为 20nm。

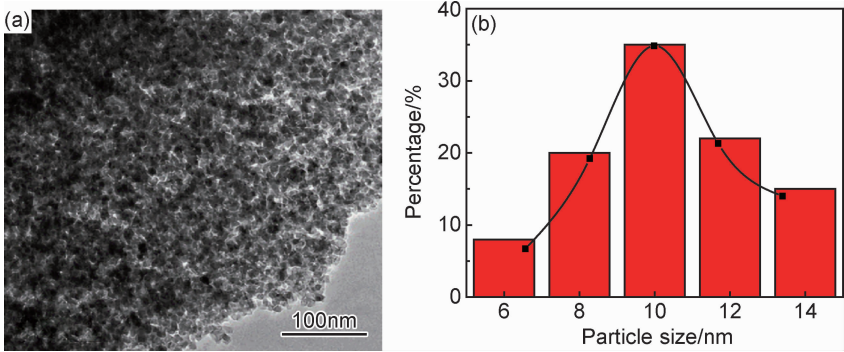


图 2 纯 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的 HRTEM 图(a)和相应粒径分布(b)

Fig. 2 HRTEM image(a) and the corresponding histogram of the particle size distribution(b) of pure ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples

图 4 为 Zn<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品的 HRTEM 图和对 应选区电子衍射图。图 4(a)显示出排列整齐的晶格 条纹,说明纳米颗粒结晶化程度良好。计算得到晶面 间距约为 0.251nm,对应与立方尖晶石结构 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的(311)晶面,说明 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米晶沿着(311)晶面择 优生长,由于晶格收缩使得晶格间距小于标准块

体 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的值,HRTEM 分析和 XRD 分析结果一 致。表明 Ni<sup>2+</sup> 以替代 Zn<sup>2+</sup> 的形式掺杂到 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶格 中,尖晶石型 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米晶的晶体结构没有改变, 掺杂 Ni 只是改变了其微观结构,但未引起 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体结构的变化。Zn<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的选区电子衍射图 如图4(b)所示。由于晶粒之间取向随机,在衍射图样

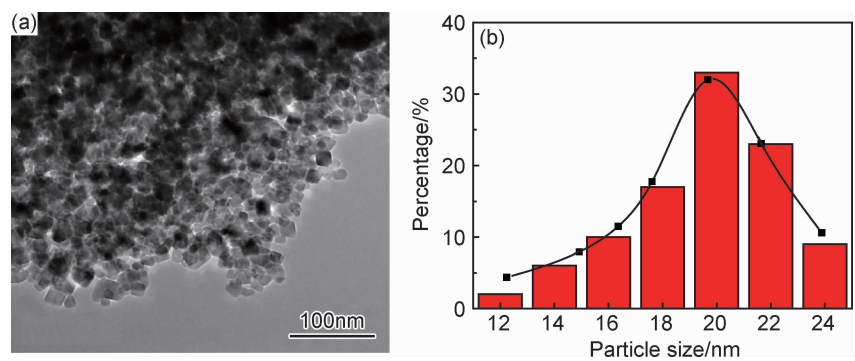


图 3  $\text{Zn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  样品的 HRTEM 图(a)和相应粒径分布(b)

Fig. 3 HRTEM image(a) and the corresponding histogram of the particle size distribution(b) of  $\text{Zn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  samples

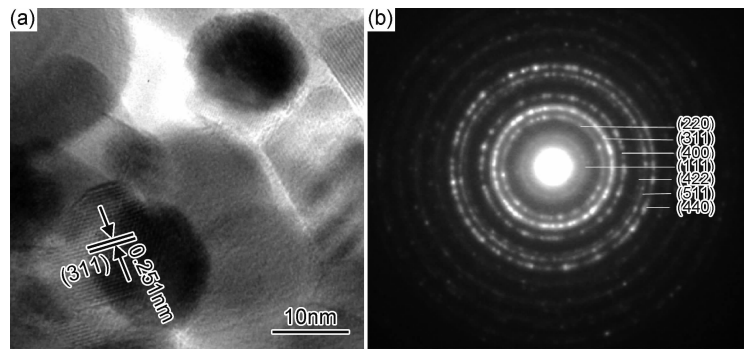


图 4  $\text{Zn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  样品的 HRTEM 图(a)和对应选区电子衍射图(b)

Fig. 4 HRTEM image(a) and SAED pattern(b) of  $\text{Zn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  samples

中呈现一系列规则的不同半径的同心圆环,表明掺杂样品 $\text{Zn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 属于多晶结构。多晶衍射环由里到外分别对应于  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的 (111), (220), (311), (400), (422), (511)和(440)晶面。SAED 和 HRTEM 的研究结果进一步表明,所得样品为立方相  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  尖晶石结构,与 XRD 分析结果相一致。

2.3 成分分析

为进一步验证所制备样品的化学成分,对  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  和  $\text{Zn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  样品进行了 XEDS 谱图分析,如图 5 所示。图 5(a)为纯  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  样品的 XEDS

谱图,在 0.9,6.7,7.3keV 处出现了 Fe 的特征峰,在 1.2,8.9,9.8keV 处出现了 Zn 的特征峰,在 0.6keV 处出现 O 的特征峰,可见样品中主要存在 Zn,Fe 和 O 元素的特征峰。在图 5(b)的  $\text{Zn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  样品的 XEDS 谱图中,除了 Zn,Fe 和 O 元素的特征峰外,还在 0.8,7.7,8.4keV 处出现了 Ni 元素的特征峰,说明掺杂样品中存在 Ni 元素,而纯  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  样品并没有发现 Ni 元素的存在。XEDS 结果进一步表明,采用水热法成功合成 Ni 掺杂  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米晶, $\text{Ni}^{2+}$  以替代  $\text{Zn}^{2+}$  的形式掺杂到  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  晶格中。

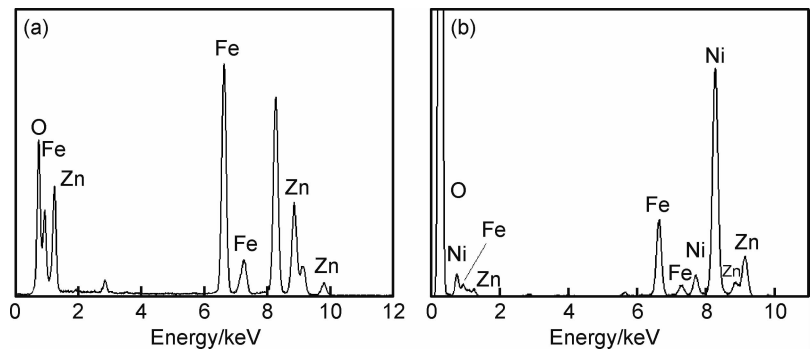


图 5  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (a)和  $\text{Zn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (b)样品的 XEDS 谱图

Fig. 5 XEDS spectra of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (a) and  $\text{Zn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  samples(b)

2.4 FT-IR 分析

Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) 样品的红外光谱图如图 6 所示。由于样品表面的化学吸附水引起分子间氢键结合后 O—H 基团的纵向伸缩振动,因此在 3420cm<sup>-1</sup>附近出现 1 个明显的强而宽的吸收带。由于 N—H 键的伸缩振动导致在 2923cm<sup>-1</sup> 和 2854cm<sup>-1</sup> 附近出现弱吸收,样品中游离水中的 H—O—H 弯曲振动产生 1627cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰。由于样品在制备和随后的洗涤过程中可能引入一些有机杂质,在 1382cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰对应的是 C—H 键的弯曲振动。对于尖晶石结构 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米晶, Zn<sup>2+</sup> 主要占据 A 位, Fe<sup>3+</sup> 主要占据 B 位, 在 563cm<sup>-1</sup> 和 410cm<sup>-1</sup> 处出现了 2 个明显的特征吸收峰, 分别对应于四面体位中的 Zn—O 键的伸缩振动和八面体位中的 Fe—O 键的振动模式。可以看出, 随着 Ni 掺杂浓度的增加, 样品的红外光谱变化不明显, 表明 Ni<sup>2+</sup> 成功取代 Zn<sup>2+</sup> 位置进入 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶格不改变晶体结构, 此结果与 XRD 实验结果吻合。

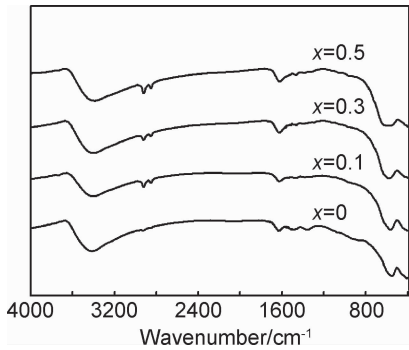


图 6 Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) 样品的红外光谱  
Fig. 6 FT-IR spectra of Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) samples

2.5 UV-Vis 分析

Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米晶为直接带隙半导体材料, 光学吸收系数  $\alpha$  与光学带隙  $E_g$  满足 Tauc 法则<sup>[21]</sup>:  $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ , 其中  $h\nu$  是入射光子能量,  $h$  是普朗克常数,  $\nu$  是光的频率,  $A$  是常数。样品的  $(\alpha h\nu)^2$  与  $h\nu$  的关系曲线如图 7 所示, 将  $(\alpha h\nu)^2$  与  $h\nu$  曲线的线性部分延长至  $\alpha=0$  时在  $h\nu$  轴上的截距得到  $E_g$ 。样品的光学带隙随 Ni 掺杂浓度的变化如图 7 中插图所示, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Zn<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Zn<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 Zn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的光学带隙分别为 2.05, 2.08, 2.11eV 和 2.13eV。由此可见, 掺杂 Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米晶的带隙大于纯 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 随着 Ni 掺杂浓度的增加, 光学带隙呈增大的趋势, 块体 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的带隙为 1.9eV, 掺杂样品发生了蓝移现象。未掺杂和掺杂 Ni

对 Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米晶带隙的微小变化表明, 半导体激发态和 Ni<sup>2+</sup> 的 3d 能级之间能量的直接转移, 红移现象是由于纳米晶粒的量子尺寸效应和表面效应, 随着 Ni 掺杂量的增加, 能带电子与主晶格 Zn 位的 Ni<sup>2+</sup> 局域 d 壳层电子之间的 sp-d 自旋交互作用。这表明主晶格中 Zn<sup>2+</sup> 被 Ni<sup>2+</sup> 取代, 由于 Ni<sup>2+</sup> 的半径小于 Zn<sup>2+</sup> 的半径, 从而导致主晶格收缩, 使得导带电位变大, 价带电位变小, 能带增大。

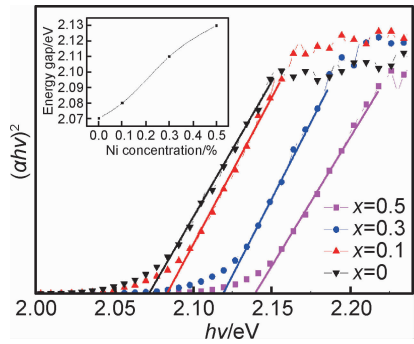


图 7 Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) 样品的  $(\alpha h\nu)^2$  与  $h\nu$  的关系曲线

Fig. 7  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  of Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) samples

2.6 VSM 分析

Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品在室温下的磁滞回线及矫顽力  $H_c$  和饱和磁化强度  $M_s$  随 Ni 含量的变化关系如图 8 所示。由图 8(a)可知, 纯 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米晶在室温下的磁滞回线通过原点, 剩磁和矫顽力是零, 说明纯 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米晶在室温下表现超顺磁性。Ni 掺杂 Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品在室温下呈现出明显的滞后环, 具有室温铁磁性, 磁化强度随磁场增大而达到饱和。由图 8(b)可知, 样品矫顽力随着 Ni 掺杂量的增加而增加。掺杂 Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米晶的镍铁磁性的起源主要是由于 Ni<sup>2+</sup> 取代 Zn<sup>2+</sup> 位置进入 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶格引起的, 而不是由磁性镍金属团簇或其他化合物引起, 通过 XRD 和 HRTEM 研究表明, 样品中并不存在杂质相。这是由于 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正尖晶石结构中 Zn<sup>2+</sup> 占据的四面体位置, 由 4 个氧离子包围形成的四面体空隙, Fe<sup>3+</sup> 占据的八面体位置, 由 6 个氧离子包围形成的八面体空隙。在室温下, 纯 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 Fe<sup>3+</sup> 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 Ni 掺杂的 Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品, 当颗粒尺寸达到纳米尺度时, Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米晶中阳离子分布发生显著变化, 部分 Fe<sup>3+</sup> 进入四面体的 A 位, Zn<sup>2+</sup> 进入八面体的 B 位, 当磁性 Ni<sup>2+</sup> 替代 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中的一部分非



磁性  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  有强烈的  $B$  位趋势。随着掺杂比例的增大,  $B$  位  $\text{Ni}^{2+}$  增多导致  $A$ - $B$  之间超交换作用的离子对数增多, 自旋耦合作用增强。  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  纳米

晶中占据四面体  $A$  位的  $\text{Ni}^{2+}$  和占据八面体  $B$  位的  $\text{Fe}^{3+}$  分布不平衡,  $A$  位的总磁矩与  $B$  位的总磁矩不相等, 使得粒子的净磁矩不为零, 表现出较强的铁磁性。

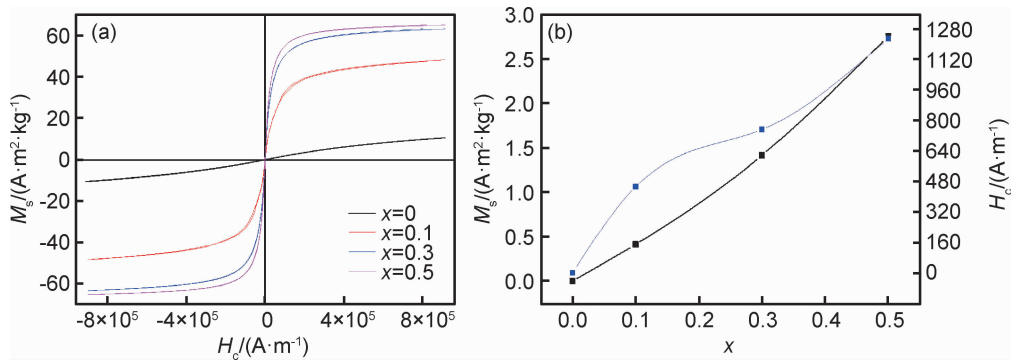


图8  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) 样品的磁滞回线(a)

及  $M_s$  和  $H_c$  随 Ni 含量  $x$  的变化关系(b)

Fig. 8  $M$ - $H$  loops of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) samples(a), and relationship of  $M_s$  and  $H_c$  with Ni doping concentrations  $x$  (b)

### 3 结论

(1) 采用水热法合成了 Ni 掺杂  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒, 样品形貌为不规则的椭球形, 粒度比较均匀, 颗粒有一定的团聚现象, 结晶性良好。

(2)  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  纳米晶中,  $\text{Ni}^{2+}$  以替代  $\text{Zn}^{2+}$  的形式掺杂到  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  晶格中, 生成立方相  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  尖晶石结构, 随着 Ni 含量的增加, 晶粒尺寸增大, 晶格常数发生收缩。

(3) 随着 Ni 掺杂浓度的增加, 样品的红外光谱吸收峰位置基本没有变化, UV-Vis 光谱发生了蓝移现象, 光学带隙增大。

(4) 在室温下, 纯  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米晶呈现超顺磁性, 掺杂样品具有明显的铁磁性, 矫顽力随着 Ni 掺杂量的增加而增大。

### 参考文献

- [1] TANG X Q, HOU X H, YAO L M, et al. Mn-doped  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles with enhanced performances as anode materials for lithium ion batteries[J]. Materials Research Bulletin, 2014, 57: 127-134.
- [2] HOU G Q, ZHANG Y J, GAO S J. Enhanced visible-light photocatalytic activities of flower-like  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  decorated with  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  nanoparticles[J]. Materials Letters, 2017, 209: 598-601.
- [3] JING L, XU Y, QIN C, et al. Visible-light-driven  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{VO}_4$  photocatalysts with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. Materials Research Bulletin, 2017, 95: 607.
- [4] CUI C X, XU L J, XIE T P, et al. 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.

- [5] TONG G X, DU F F, WU W H, et al. 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]. Journal of Materials Chemistry B, 2013(20): 2647-2657.
- [6] GUO P, CUI L, WANG Y, et al. Facile synthesis of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles with tunable magnetic and sensing properties[J]. Langmuir, 2013, 29(28): 8997-9003.
- [7] THANKACHAN R M, RAHMAN M M, SULTANA I, et al. Enhanced lithium storage in  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ -C nanocomposite produced by a low-energy ball milling[J]. Journal of Power Sources, 2015, 282: 462-470.
- [8] WANG H G, GAO J M, LIU W, et al. Recovery of metal-doped zinc ferrite from zinc-containing electric arc furnace dust: process development and examination of elemental migration[J]. Hydrometallurgy, 2016, 166: 1-8.
- [9] KHAZAEI A, RANJBARAN A, ABBASI F, et al. Synthesis, characterization and application of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles as a heterogeneous ditopic catalyst for the synthesis of pyrano[2,3-d]pyrimidines[J]. RSC Advances, 2015, 5(18): 13643-13647.
- [10] ZHANG L, GUAN H, DONG Q, et al. Synthesis and characterization of  $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  and  $\text{Mn}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles by water-in-oil microemulsion [J]. Integrated Ferroelectrics, 2014, 154(1): 103-109.
- [11] BAYKAL A, ESIR S, DEMIR A, et al. Magnetic and optical properties of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles dispersed in a silica matrix by a sol-gel auto-combustion method[J]. Ceramics International, 2015, 41(1): 231.
- [12] CHEN Z H, SUN Y P, KANG Z T, et al. 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.
- [13] WANG Y L, ZHANG L X. Synthesis and electrochemical

- performance of hollow  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  microspheres [J]. Chinese Journal of Process Engineering, 2015, 15(1): 169-173.
- [14] ERFANINIA N, TAYEBEE R, FOLETTO E L, et al. Preparation of magnetically recyclable  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles by easy single-step co-precipitation method and their catalytic performance in the synthesis of 2-aminothiophenes[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2018, 32(2): 4047.
- [15] WU Y L, WANG Q H, WANG L, et al. Preparation of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanometer powders by sol-gel method and research about its electrochemical performance[J]. Advanced Materials Research, 2013, 743: 179-182.
- [16] GAO D. Synthesis and characterization of  $\text{NiZnFeO}$  and  $\text{MnZnFeO}$  nanoparticles by water-in-oil microemulsion [J]. Integrated Ferroelectrics an International Journal, 2014, 154(1): 103-109.
- [17] YANG L I, LAI X, QIN D, et al. 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.
- [18] SUTKA A, ZAVICKIS J, MEZINSKIS G, et al. Ethanol monitoring by  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  thin film obtained by spray pyrolysis[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2013, 176(6): 330-334.
- [19] WANG C, TAN X, YAN J, et al. Electrospinning direct synthesis of magnetic  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  multi-porous nanotubes with enhanced photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2017, 396: 780-790.
- [20] DHIMAN M, SHARMA R, KUMAR V, et al. Morphology controlled hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanostructures[J]. Ceramics International, 2016, 42(11): 12594-12605.
- [21] SHETTY K, RENUKA L, NAGASWARUPA H P, et al. A comparative study on  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ : morphology, impedance and photocatalytic studies [J]. Materials Today Proceedings, 2017, 4(11): 11806-11815.
- 
- 基金项目:** 国家自然科学基金 (51261015); 甘肃省自然科学基金 (1308RJZA238)
- 收稿日期:** 2018-01-11; **修订日期:** 2019-01-15
- 通讯作者:** 魏智强 (1973—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为纳米功能材料, 联系地址: 甘肃省兰州市七里河区兰工坪路 287 号兰州理工大学理学院 (730050), E-mail: zqwei7411@163.com
- (本文责编: 王 晶)