

Developments of Spinel Ferrite Nanofibers Fabricated by Electrospinning

Weiwei Pan, Shihua Liu, Dongmei Nie

School of Physics and Electronic Science, Guizhou Normal College, Guiyang Guizhou
Email: panweiwei27@163.com

Received: Jun. 29th, 2016; accepted: Jul. 18th, 2016; published: Jul. 21st, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Electrospinning technology is a novel method of preparing nanofibers, which have the advantages of high aspect ratio, large specific surface areas and uniform diameter distribution. In general, ceramic spinel ferrites are prepared by the electrospinning of precursors in the presence of polymers followed by calcination. The calcination conditions will influence the crystal structure, morphology and magnetic properties of spinel ferrite nanofibers, such as calcination temperature and heating rate. The effects of ion substitution on magnetic properties of spinel nanofibers are due to the change of cation distribution on A and B sites. This paper summed up several important influence factors and ion substitution in the preparation of spinel ferrite nanofibers by electrospinning, which provide a feasible experimental method for the application of spinel ferrite nanofibers.

Keywords

Spinel Ferrite, Electrospinning, Nanofibers Morphology, Magnetic Properties, Ion Substitution

静电纺丝法制备尖晶石铁氧体纳米纤维的研究进展

潘伟伟, 刘世华, 聂冬梅

贵州师范学院, 物理与电子科学学院, 贵州 贵阳
Email: panweiwei27@163.com

收稿日期：2016年6月29日；录用日期：2016年7月18日；发布日期：2016年7月21日

摘要

静电纺丝技术是一种制备纳米纤维的新型方法，制备出的纳米纤维具有长径比高、比表面积大和直径分布均匀等优点。用静电纺丝法制备陶瓷类尖晶石铁氧体，需要加入煅烧的实验步骤，煅烧温度、升温速率等条件会影响尖晶石铁氧体纳米纤维的晶体结构、形貌、磁性质等。离子掺杂通过改变尖晶石铁氧体纳米纤维中的金属离子占位来影响铁氧体纳米纤维的磁性质。文中总结了用静电纺丝法制备尖晶石铁氧体纳米纤维的几个重要影响因素和几种典型的离子掺杂，为尖晶石铁氧体纳米纤维的应用提供可行性实验方法。

关键词

尖晶石铁氧体，静电纺丝，纤维形貌，磁性质，离子掺杂

1. 引言

铁氧体是铁族和其他一种或多种金属元素的复合氧化物，就导电性来说是半导体，在早期的应用中被当作磁性介质，其应用范围较窄。到了20世纪30年代，高频无线电技术的发展需要既具有铁磁性又有高电阻率的材料，铁氧体因而得到快速发展。进入21世纪以来，纳米技术得到迅猛发展，纳米材料由于具有特殊的物理化学性质而得到广泛应用。其中，静电纺丝技术是近年来兴起的制备纳米材料的新方法，最先用静电纺丝法制备出的材料是聚合物；之后，陶瓷类铁氧体材料也被用静电纺丝法制备出。在铁氧体中，尖晶石铁氧体是最先用静电纺丝法制备出的，因为它的晶体结构较简单，煅烧温度较低；然后是晶体结构较复杂的磁铅石、石榴石铁氧体等。和聚合物制备步骤相比，铁氧体材料多出的制备步骤有：两种及以上盐类原料的混合、煅烧或还原处理。在这些实验步骤中，溶液参数、气氛参数、环境参数等都会对铁氧体纳米纤维的晶体结构、形貌和磁性质产生影响。通过在尖晶石铁氧体纳米纤维中掺杂其他离子可以调控样品的磁性质，掺杂离子种类和掺杂位置的不同都会影响样品的磁性质。

除了静电纺丝技术可以制备出尖晶石铁氧体纳米纤维外，其他的实验方法也可以制备出尖晶石铁氧体的纳米线或纳米纤维状样品，比如：模板法、溶胶-凝胶法、共沉淀法、水热法等。本文首先总结了溶液参数、气氛参数、环境参数、离子掺杂等因素对静电纺丝技术制备的尖晶石铁氧体纳米纤维的影响，其次对比了其他实验方法制备的尖晶石铁氧体纳米线和静电方法技术制备的纳米纤维样品在结构、形貌、磁性质上的不同。

2. 尖晶石铁氧体纳米纤维的制备

用静电纺丝法制备尖晶石铁氧体，实验过程主要有三步：溶液制备、纺丝、煅烧。先用溶胶-凝胶法制备溶液，把相应的盐、高聚物溶解在溶剂中，不断搅拌形成有粘性的溶液；再把制备好的溶液用纺丝设备制备成前驱体纤维；最后把前驱体纤维放入马夫炉中进行煅烧或者在气氛炉中进行还原处理，自然冷却到室温，即得尖晶石铁氧体纳米纤维。静电纺丝法已制备出的尖晶石铁氧体包括： NiFe_2O_4 [1]、 CoFe_2O_4 [2] [3]、 MnFe_2O_4 [4]、 MgFe_2O_4 [5]、 CuFe_2O_4 [6]、 Fe_3O_4 [7]等。在实验过程中，溶液种类、高聚物种类或分子数、搅拌温度、煅烧温度、保温时间、升温速率、离子掺杂等都会影响尖晶石铁氧体纳米纤维的性质，而最重要的因素主要有三个：煅烧温度、升温速率和离子掺杂。

2.1. 煅烧温度对尖晶石铁氧体晶体结构和形貌的影响

煅烧温度主要影响尖晶石铁氧体纳米纤维的晶体结构、形貌和磁性质,以 CoFe_2O_4 纳米纤维为例[2]。样品制备中选择的煅烧温度为 400°C 、 600°C 和 800°C ,从 XRD 图看出, 400°C 下样品是无定形态,没有形成尖晶石结构; 600°C 和 800°C 下样品都形成了尖晶石结构,而 800°C 下的衍射峰比 600°C 下的更尖锐、更窄,说明样品的结晶度随着煅烧温度的升高而升高了。图 1 显示的是这三个煅烧温度下得到的 CoFe_2O_4 纳米纤维的扫描电镜图,从图中可看到,三个温度下的样品都保持了长的纤维状,表面光滑,直径分布均匀,纤维稍有弯曲,弯曲是煅烧处理引起的。

煅烧温度对 MnFe_2O_4 [4]、 MgFe_2O_4 [5]和 CuFe_2O_4 [6]纳米纤维的晶体结构有类似的影响,这三种铁氧体的结晶度都随着煅烧温度的升高而变的更好。但是,它们的纤维形貌随着煅烧温度的变化有不同的表现。 MnFe_2O_4 纳米纤维的形貌随着煅烧温度的升高没有大的变化,依然能保持良好的纤维形貌,而 MgFe_2O_4 、 CuFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 [3]纳米纤维的形貌随着煅烧温度的升高都受到了破坏。图 2 显示了这四种铁氧体纳米纤维在同一煅烧温度下(600°C)的 SEM 图,从图中可以看到, MgFe_2O_4 、 CuFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 的纤维发生团聚和粘连,纤维表面粗糙,直径分布不均,纤维形貌受到较大破坏;特别是(e)的 CoFe_2O_4 样品完全变成了纳米颗粒。在同一煅烧温度下,不同种类的尖晶石铁氧体有不同的纤维形貌;即使对同一种 CoFe_2O_4 纳米纤维,文献[3]和[2]的形貌也有明显的不同,造成纤维形貌破坏的主要因素是什么?

通过对它们的煅烧条件进行分析,发现 MnFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 的前驱体样品在进行煅烧时,升温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$, MgFe_2O_4 和 CuFe_2O_4 [3]的升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,文献[3]中的 CoFe_2O_4 的升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。通过对比发现,保持了良好纤维形貌的铁氧体样品的升温速率都较低,纤维形貌受到破坏的样品的升温速率都较高。因此,推测升温速率对纤维形貌有较大影响。

2.2. 升温速率对尖晶石铁氧体纳米纤维的影响

为了检验这个推测,文献[8]中以 CoFe_2O_4 为例,在 650°C 的煅烧温度下选择了五种升温速率: $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $6^\circ\text{C}/\text{min}$,图 3 显示了这五种升温速率下的样品的 SEM 图。从图中可以看出,当升温速率低于 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,样品都能保持良好的纤维形貌;当升温速率达到 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,纤维开始发生弯曲和团聚,纤维形貌开始受到破坏;升温速率升高到 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,弯曲和团聚现象变得严重,纤维表面变得粗糙,开始出现大的颗粒。这个实验结果和 2.1 节中的实验结果是吻合的。因此,升温速率能较大影响到纳米纤维的形貌,只要升温速率低,即使在较高的煅烧温度下(如: 800°C),样品依然能保持良好的纤维形貌。

2.3. 煅烧条件对铁氧体纳米纤维磁性质的影响

煅烧条件包括煅烧温度和升温速率,两者都能影响铁氧体的晶体结构和形貌,而晶体结构和形貌又会影响铁氧体的磁性质。因此,铁氧体的磁性质受到煅烧温度和升温速率的较大影响。文献[2]和[3]的 CoFe_2O_4 纳米纤维的煅烧温度、升温速率和形貌有较大差别,文中以这两篇文献中的 CoFe_2O_4 纳米纤维的磁性质为例。表 1 显示了在不同煅烧温度和升温速率下制备的 CoFe_2O_4 纳米纤维的饱和磁化强度(M_s)、剩磁(M_r)和矫顽力(H_c),从表中数据可以看出,3 种 CoFe_2O_4 样品的 M_s 、 M_r 和 H_c 随煅烧温度的升高而增大了,只有 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的样品的 H_c 随煅烧温度的升高反而降低了。 M_s 和 M_r 都和样品的结晶度有关,不同升温速率下的样品的结晶度都随煅烧温度的升高而增大,因此, M_s 和 M_r 都是增大的。其中, $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 时 800°C 下的样品有最大的饱和磁化强度值: $M_s = 78.6 \text{ emu/g}$ 。 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时 600°C 和 800°C 下的 M_s 的值都小于其他样品同样煅烧温度下的值。对比他们的 XRD 图会发现, $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 时 800°C 下的样品的衍射峰最尖锐,结晶度最好; $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时的两个样品的衍射峰低而宽,结晶度不佳,是由于升温速率太快导致原料

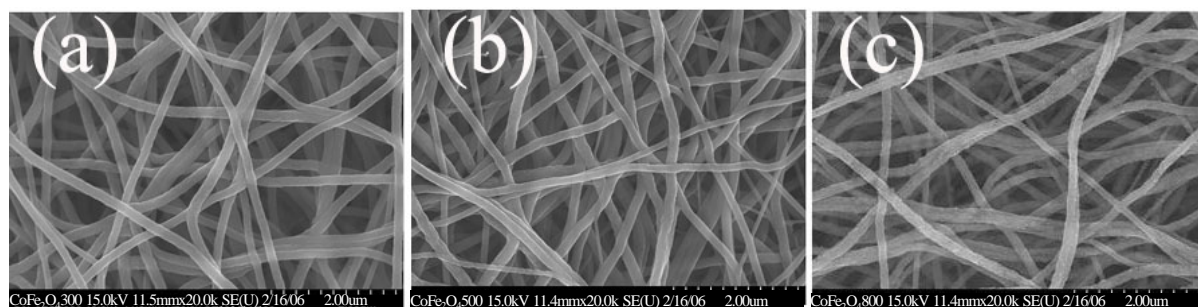


Figure 1. SEM images of CoFe_2O_4 nanofibers prepared at different calcination temperature: (a) 400°C , (b) 600°C , (c) 800°C [2]

图 1. CoFe_2O_4 纳米纤维在不同煅烧温度下的扫描电镜图: (a) 400°C , (b) 600°C , (c) 800°C [2]

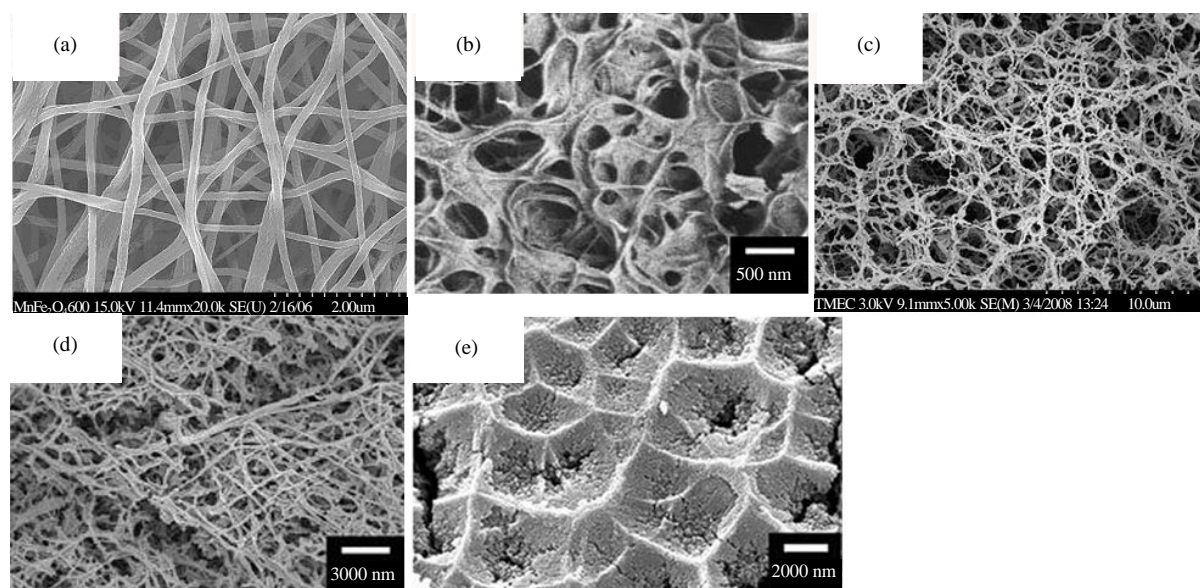


Figure 2. SEM images of nanofibers calcined at 600°C : (a) MnFe_2O_4 [4], (b) MgFe_2O_4 [5], (c) CuFe_2O_4 [6], (d), (e) CoFe_2O_4 [2]

图 2. 煅烧温度为 600°C 时, (a) MnFe_2O_4 [4]、(b) MgFe_2O_4 [5]、(c) CuFe_2O_4 [6]、(d), (e) CoFe_2O_4 [2] 纳米纤维的 SEM 图

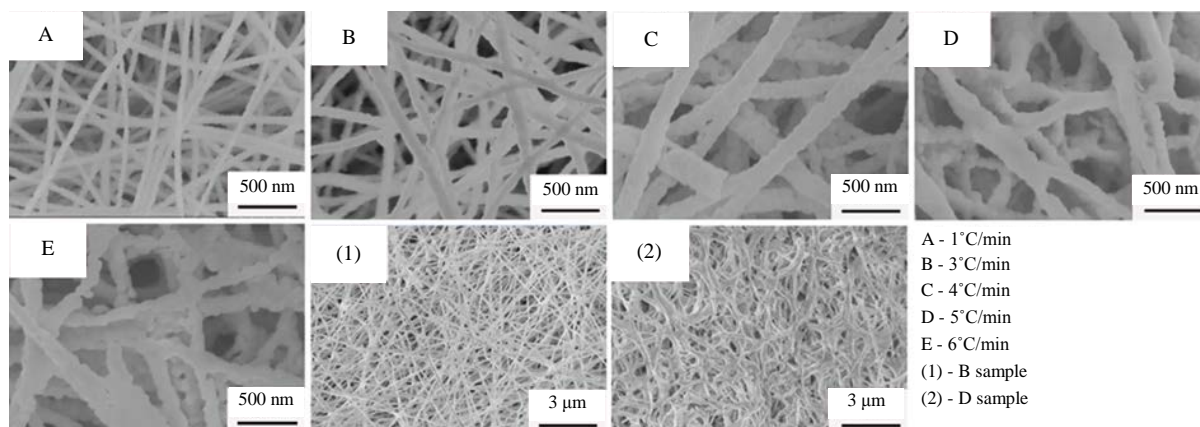


Figure 3. SEM images of CoFe_2O_4 nanofibers fabricated in different heating rate, the calcination temperature is 650°C [8]

图 3. 不同升温速率下的 CoFe_2O_4 纳米纤维的 SEM 图, 煅烧温度为 650°C [8]

Table 1. Magnetic properties of CoFe_2O_4 nanofibers fabricated in different preparation conditions in reference [2] and [3]; the heating rate is different and the calcination temperature is 600°C and 800°C in reference [3]

表 1. 文献[2]和[3]中在不同的制备条件下得到的 CoFe_2O_4 纳米纤维的磁性质, [3]中不同的升温速率, 煅烧温度为 600°C 和 800°C

升温速率($^\circ\text{C}/\text{min}$)	煅烧温度($^\circ\text{C}$)	M_s (eum/g)	M_r (eum/g)	H_c (Oe)	参考文献
1	600	42.5	16.1	611.9	[2]
1	800	78.6	32.5	786.5	[2]
5	600	61.9	28.8	1185.4	[3]
5	800	71.7	35.9	860.6	[3]
20	600	33.9	7.7	441.9	[3]
20	800	61.8	31.1	655.4	[3]

没有充分反应形成好的尖晶石结构。

矫顽力 H_c 和磁晶各向异性、形状各向异性有关, 具有长而直的纤维形貌的尖晶石铁氧体纳米纤维同时有磁晶各向异性和形状各向异性。 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的样品的 H_c 比 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 样品的 H_c 值高, 是因为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时的样品形貌是颗粒状, 不再是纤维样品, 失去了形状各向异性。 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 时 600°C 下的样品有最大的矫顽力: $H_c = 1185.4$ Oe; 温度升高到 800°C 时, 样品的纤维形貌遭到破坏, 形状各向异性的贡献减弱造成 H_c 值降低。 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 时样品的 H_c 值随煅烧温度的升高而增大, 是因为 800°C 下的纤维形貌比 600°C 下的更好, 来自形状各向异性的贡献增大了。

3. Fe_3O_4 纳米纤维的制备

Fe_3O_4 是最古老、应用的最广泛的一种尖晶石铁氧体, Fe_3O_4 中同时含有 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子, 其中 1 个 Fe^{3+} 离子占据 A 位, 另一个 Fe^{3+} 离子和 1 个 Fe^{2+} 离子占据 B 位, 是反尖晶石结构。 Fe_3O_4 不同于其他的尖晶石铁氧体中只有 Fe^{3+} 离子, 它能否用静电纺丝法制备出纤维样品? 通过调研文献发现, 用静电纺丝法制备出的都是 Fe_3O_4 颗粒和高聚物的混合纤维, 把 Fe_3O_4 纳米颗粒放入 PEO [9]、PVA [10]、PAN [11] 等高聚物溶液中, 再把混合溶液进行纺丝得到含有 Fe_3O_4 纳米颗粒的混合纳米纤维。 Fe_3O_4 的制备方法有两种: 还原法和氧化法。还原法是对 Fe_2O_3 进行部分还原, 把 1 个 Fe^{3+} 离子还原成 Fe^{2+} 离子。文献[7]根据这个思路, 先制备出 Fe_2O_3 纳米纤维, 再把 Fe_2O_3 放入氢气炉中进行部分还原, 制备出了 Fe_3O_4 纳米纤维。图 4(a) 显示了 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 纳米纤维的 XRD 图, 从图中可以看出, 还原后的样品是纯的 Fe_3O_4 , 主要的衍射峰对应于 PDF 卡片的 JCPDC 65-3107, 晶格常数接近 PDF 卡片的值。

Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 有很多衍射峰非常接近, 用 XRD 结果不能完全证明制备出的样品是 Fe_3O_4 。对 Fe_3O_4 进行了透射穆斯堡尔谱测量, 其结果显示在图 4(b) 中。从图中可以看出, 谱线由两条超精细磁场谱线组成 ($H_{\text{hf}} = 48.7$ T、 45.7 T), 一条对应于 A 位的 Fe^{3+} 离子, 另一条对应于 B 位上的混合 $\text{Fe}^{2.5+}$ 离子。两条超精细场值的不同可以确定样品是 Fe_3O_4 , 因为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的这两个超精细场是一样的。

4. 离子掺杂的尖晶石铁氧体纳米纤维

铁氧体的亚铁磁性来源于 A、B 位上磁矩反方向排列但不相互抵消, 金属阳离子占据 A、B 位的趋势和铁氧体的磁性质有密切联系, 占据 A、B 位的金属离子种类或数目不同都会改变铁氧体的磁性质。 Zn^{2+} 离子倾向占据 A 位, ZnFe_2O_4 是典型的正型尖晶石结构; Ni^{2+} 离子倾向占据 B 位, NiFe_2O_4 是典型的反型尖晶石结构; 其他的尖晶石铁氧体属于混合型尖晶石结构。一般, 用最容易倾向占据 A 位的 Zn^{2+} 离子掺杂尖晶石铁氧体, 静电纺丝法制备出的 Zn^{2+} 离子掺杂尖晶石铁氧体包括: $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [12]、

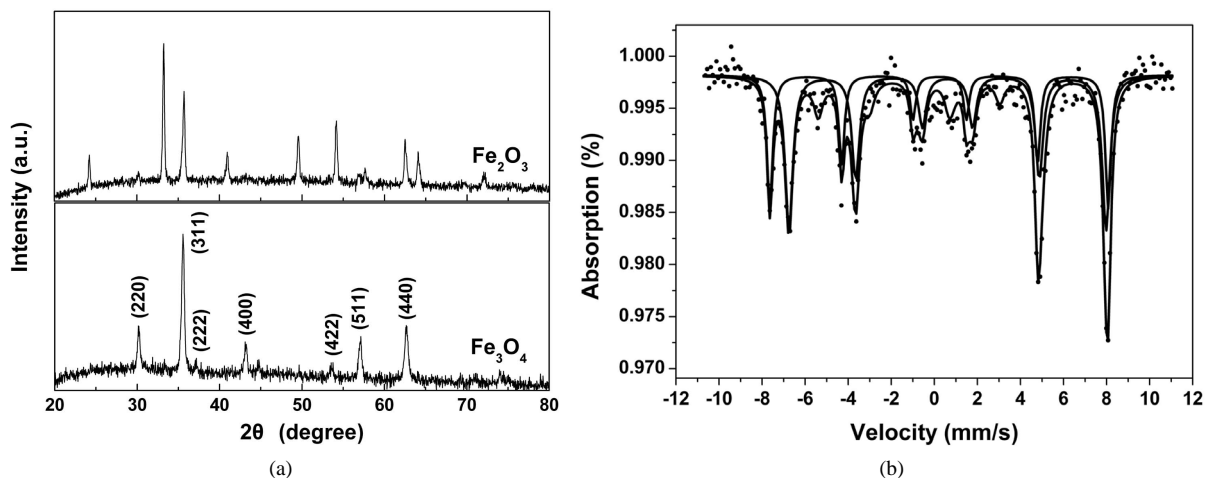


Figure 4. (a) XRD patterns of the as-prepared Fe_2O_3 and Fe_3O_4 nanofibers; (b) Mossbauer spectra of Fe_3O_4 nanofibers [7]
图 4. (a) 制备出的 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 纳米纤维的 XRD 图; (b) Fe_3O_4 纳米纤维的穆斯尔谱 [7]

$\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [13]、 $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [14]、 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [15]。对 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品来说, Zn^{2+} 离子掺杂对样品的微结构和纤维形貌没有大的影响, 掺杂后的样品依然保持纤维形貌。对 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 来说, 少量的 Zn^{2+} 离子掺杂改善了 CoFe_2O_4 纤维表面粗糙、有小孔的形貌, $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维有连续、表面光滑的形貌。

Zn^{2+} 离子掺杂能明显影响铁氧体纳米纤维的 M_s 和 H_c , 图 5(a) 显示了在不同煅烧温度下, 随着 Zn^{2+} 离子掺杂量从 0.2 增大到 1.0, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的 M_s 先增大后减小。图 5(b) 显示了随着 Zn^{2+} 离子掺杂量的增大, $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维的 M_s 先增大后减小, 在 $x = 0.3$ 时达到最大值; H_c 随掺杂量的增大是持续减小的。 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品的 M_s 和 H_c 的变化趋势和 $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品是一致的。

Zn^{2+} 离子掺杂通过改变 NiFe_2O_4 、 CoFe_2O_4 、 CuFe_2O_4 中 A、B 位上的金属离子的数量和种类来影响他们的磁性质。在 CoFe_2O_4 中, Co^{2+} 离子倾向占据 B 位, 2 个 Fe^{3+} 分别占据 A、B 位; 少量 Zn^{2+} 离子掺杂后, Zn^{2+} 离子占据 A 位, 把部分 Fe^{3+} 从 A 位挤到 B 位, 因此增大了静磁矩, 这是饱和磁化强度先增大的原因。 Zn^{2+} 离子掺杂量继续增大, 大量的 Fe^{3+} 被挤到 B 位, 由于 Zn^{2+} 离子没有磁性, B-B 相互作用大于 A-B 间相互作用, 形成 Yafet-Kittel 型的三角磁有序, 这是 M_s 后降低的原因。 $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品中矫顽力的降低是由于 Co^{2+} 离子被 Zn^{2+} 离子替代后降低了样品的磁晶各向异性造成的。 CuFe_2O_4 是混合型尖晶石结构, 有 85% 的 Cu^{2+} 离子占据 B 位, 15% 的 Cu^{2+} 离子占据 A 位; NiFe_2O_4 是典型的反尖晶石结构, Ni^{2+} 离子倾向占据 B 位, 2 个 Fe^{3+} 分布占据 A、B 位。 Zn^{2+} 离子倾向占据 A 位, Zn^{2+} 离子掺杂后改变了 NiFe_2O_4 和 CuFe_2O_4 中 A、B 位上的金属离子数量和种类, 从而影响了样品的磁性质。 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品的磁性质变化原因和 $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 是类似的。

再一种离子掺杂是 Cu^{2+} 离子, $\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维 [16], 随着掺杂量的增大, 样品的 M_s 先增大后降低, H_c 是持续降低的。 $\text{Ni}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维的 M_s 和 H_c 的变化趋势和 $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维的变化趋势是一致的。磁性质的变化原因都来自掺杂离子改变了原来铁氧体在 A、B 位上的金属离子的数量和种类。

还有一个常用的离子掺杂是稀土离子掺杂, 如 $\text{NiFe}_{2-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.15$) [17], 用 Sm^{3+} 离子取代 Fe^{3+} 离子。在不同的煅烧温度下, $\text{NiFe}_{2-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$ 纳米纤维的 M_s 和 H_c 都随掺杂量的增大而持续减小。 Sm^{3+} 离子掺杂对磁性质的影响和有效磁矩和 Sm^{3+} 离子半径有关。 Sm^{3+} 离子掺杂后把 B 位上的 Fe^{3+} 离子挤到 A 位上, Sm^{3+} 占据了 B 位; Sm^{3+} 离子 ($m = 1.5 \mu\text{B}$) 的有效磁矩小于 Fe^{3+} 离子 ($m = 5.9 \mu\text{B}$) 的, Sm^{3+} 离子掺杂后降

低了样品的有效磁矩。掺杂后在 B 位上, 强的 Fe^{3+} - Fe^{3+} 相互作用减小, 弱的 Sm^{3+} - Fe^{3+} 相互作用增强, 这导致了样品 M_s 和 H_c 的降低。但是, 少量的 Sm^{3+} 离子掺杂改善了 NiFe_2O_4 样品的表面粗糙的纤维形貌, 掺杂后的样品具有光滑的纤维表面。

5. 和其他实验方法制备的纳米线样品的对比

静电纺丝技术是近十几年来快速发展起来的制备纳米纤维样品的实验方法, 用其他的实验方法也可以制备出尖晶石铁氧体纳米线样品, 比较典型的几种实验方法有: AAO 模板法(CoFe_2O_4 纳米线) [18]、共沉淀法(NiFe_2O_4 纳米线) [19]、水热法(Fe_3O_4 纳米线) [20]等。表 2 中概括上述实验方法制备的尖晶石铁氧体纳米线的数据。从这些数据中可以看到, 在最佳制备条件下, 纳米线样品都具有纯的立方尖晶石结构。从形貌上看, 这些纳米线样品有的发生团聚、有的包含有纳米颗粒、有的长度较短, 不如静电纺丝法制备的纳米纤维样品的形貌整齐、统一。从制备过程看, AAO 模板法的制备过程较复杂。因此, 和上述制备方法相比, 静电纺丝技术具有设备简便、操作简单、样品相貌便于控制的优势, 是目前制备纳米纤维样品的优选选择。

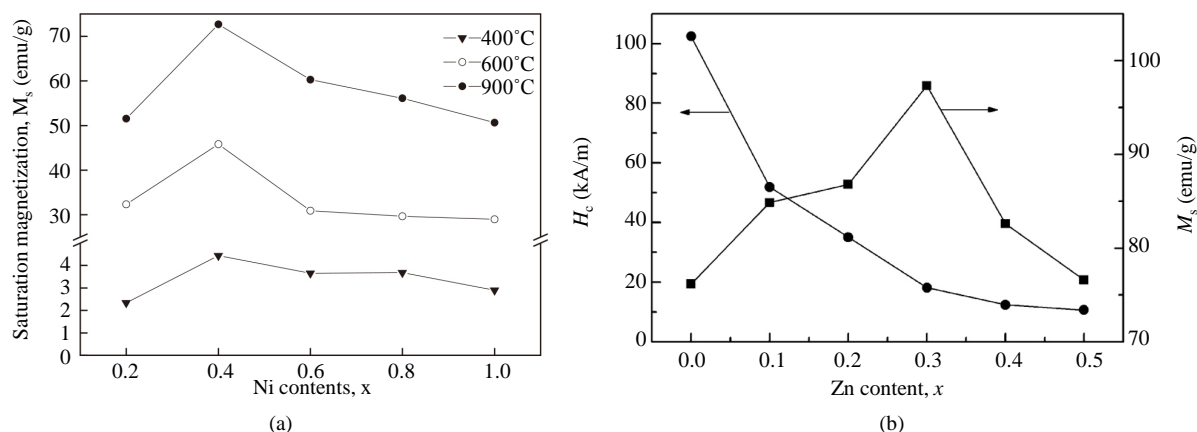


Figure 5. The saturation magnetization (M_s) and coercivity (H_c) of nanofibers with different Zn^{2+} contents: (a) $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.2 \leq x \leq 1.0$) [13] and (b) $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) [14]

图 5. 不同 Zn^{2+} 离子掺杂的(a) $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.2 \leq x \leq 1.0$) [13]和(b) $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) [14]纳米纤维的饱和磁化强度(M_s)和矫顽力(H_c)

Table 2. The dates of spinel ferrites nanowires prepared by AAO template [18], co-precipitation method [19] and hydrothermal technique [20]

表 2. AAO 模板法[18]、共沉淀法[19]、水热法[20]制备的尖晶石铁氧体纳米线的数据

制备方法	尖晶石铁氧体	晶体结构	形貌	磁性质			参考文献
				M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	
AAO 模板法	CoFe_2O_4 纳米线	低煅烧温度下有 α - Fe_2O_3 杂相, 高煅烧温度下是立方尖晶石结构	纳米线呈团聚、辐射形貌, 长度较短。高 pH 值下的纳米线随机排列、劈裂形貌。	68	-	$H_{c1} = 1050$, $H_{c1} = 772$	[18]
共沉淀法	NiFe_2O_4 纳米线	立方尖晶石结构	纳米线随机排列, 直径不均匀, 纳米线由纳米颗粒组成。	43	-	481	[19]
水热法	Fe_3O_4 纳米线	立方尖晶石结构	纳米线中包含有纳米颗粒, 纳米线直径在 25 nm 左右, 表面光滑。	90.94	-	191.7	[20]

6. 总结

文中总结了用静电纺丝法制备出的几种尖晶石铁氧体纳米纤维, 制备过程需要加煅烧步骤, 煅烧温度、升温速率影响了纤维的形貌、晶体结构和磁性质。升温速率对尖晶石铁氧体纳米纤维的形貌影响最大, 低的升温速率是保持纤维状形貌的关键因素, 高的升温速率会破坏纤维形貌。尖晶石铁氧体纳米纤维的 M_s 、 H_c 和 M_r 受煅烧温度、升温速率和掺杂的影响较大, M_s 和 M_r 都和样品的结晶度有关, H_c 主要和样品的磁晶各向异性和形状各向异性有关。离子掺杂通过改变铁氧体中 A、B 位上金属离子的种类和数量、有效磁矩、离子半径来影响样品的磁性质, 常用的离子掺杂有: Zn^{2+} 离子、 Cu^{2+} 离子、稀土离子(如: Sm^{3+}) 等。其他的实验方法也能制备出尖晶石铁氧体纳米线样品, 但是纳米线样品呈现出参差不齐、不统一的形貌。因此, 静电纺丝技术为纳米级尖晶石铁氧体的应用提供了一个可行的实验方法。

参考文献 (References)

- [1] Li, D., Herricks, T. and Xia, Y.N. (2003) Magnetic Nanofibers of Nickel Ferrite Prepared by Electrospinning. *Applied Physics Letters*, **83**, 4586-4588. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1630844>
- [2] Ju, Y.W., Park, J.H., Jung, H.R., et al. (2008) Fabrication and Characterization of Cobalt Ferrite ($CoFe_2O_4$) Nanofibers by Electrospinning. *Materials Science and Engineering B*, **147**, 7-12. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2007.10.018>
- [3] Sangmanee, M. and Maensiri, S. (2009) Nanostructures and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite ($CoFe_2O_4$) Fabricated by Electrospinning. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **97**, 167-177. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-009-5256-5>
- [4] Ju, Y.W., Park, J.H., Jung, H.R., et al. (2008) Electrospun $MnFe_2O_4$ Nanofibers: Preparation and Morphology. *Composites Science and Technology*, **68**, 1704-1709. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.02.015>
- [5] Maensiri, S., Sangmanee, M. and Wiengmoon, A. (2009) Magnesium Ferrite ($MnFe_2O_4$) Nanostructure Fabricated by Electrospinning. *Nanoscale Research Letters*, **4**, 221-228. <http://dx.doi.org/10.1007/s11671-008-9229-y>
- [6] Ponhan, W. and Maensiri, S. (2009) Fabrication and Magnetic Properties of Electrospun Copper Ferrite ($CuFe_2O_4$) Nanofibers. *Solid State Sciences*, **11**, 479-484. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.06.019>
- [7] Pan, W.W., Han, R., Chi, X., et al. (2013) Ferromagnetic Fe_3O_4 Nanofibers: Electrospinning Synthesis and Characterization. *Journal of Alloys and Compounds*, **577**, 192-194. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.199>
- [8] Pan, W.W., Ma, Z., Liu, J.H., et al. (2011) Effect of Heating Rate on Morphology and Structure of $CoFe_2O_4$ Nanofibers. *Materials Letters*, **65**, 3269-3271. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2011.06.102>
- [9] Sharma, N., Jaffari, G.H., Shah, S.I., et al. (2010) Orientation-Dependent Magnetic Behavior in Aligned Nanoparticle Arrays Constructed by Coaxial Electrospinning. *Nanotechnology*, **21**, 085707-6. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/21/8/085707>
- [10] Wang, S.H., Wang, C. and Zhang, B. (2010) Preparation of Fe_3O_4 /PVA Nanofibers via Combining *In-Situ* Composite with Electrospinning. *Materials Letters*, **64**, 9-11. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2009.09.043>
- [11] Zhang, D., Karki, A.B., Rutman, D., et al. (2009) Electrospun Polyacrylonitrile Nanocomposite Fibers Reinforced with Fe_3O_4 Nanoparticles: Fabrication and Property Analysis. *Polymer*, **50**, 4189-4198. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2009.06.062>
- [12] Xiang, J., Shen, X.Q., Song, F.Z., et al. (2009) Fabrication and Magnetic Properties of $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ Nanofibers by Electrospinning. *Chinese Physics B*, **18**, 4960-06. <http://dx.doi.org/10.1088/1674-1056/18/11/057>
- [13] Nam, J.H., Joo, Y.H. and Lee, J.H. (2009) Preparation of NiZn-Ferrite Nanofibers by Electrospinning for DNA Separation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **321**, 1389-1392. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.02.044>
- [14] Shen, X.Q., Xiang, J., Song, F.Z., et al. (2010) Characterization and Magnetic Properties of Electrospun $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ Nanofibers. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **99**, 189-195. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-009-5494-6>
- [15] Pan, W.W., Gu, F.M., Qi, K., et al. (2012) Effect of Zn Substitution on Morphology and Magnetic Properties of $CuFe_2O_4$ Nanofibers. *Materials Chemistry and Physics*, **134**, 1097-1101. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.03.118>
- [16] Xiang, J., Shen, X.Q., Song, F.Z., et al. (2010) One-Dimensional NiCuZn Ferrite Nanostructures: Fabrication, Structure, and Magnetic Properties. *Journal of Solid State Chemistry*, **183**, 1239-1244. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2010.03.041>

- [17] Guo, L.P., Shen, X.Q., Meng, X.F., *et al.* (2010) Effect of Sm³⁺ Ions Doping on Structure and Magnetic Properties of Nanocrystalline NiFe₂O₄ Fibers. *Journal of Alloys and Compounds*, **490**, 301-306.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.182>
- [18] Pirouzfard, A. and Seyyed Ebrahimi, S.A. (2014) Optimization of Sol-Gel Synthesis of CoFe₂O₄ Nanowires Using Template Assisted Vacuum Suction Method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **370**, 1-5.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.06.058>
- [19] Sivakumar, P., Ramesh, R., Ramanand, A., *et al.* (2012) Preparation and Properties of NiFe₂O₄ Nanowires. *Materials Letters*, **66**, 314-317. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2011.09.005>
- [20] Harraz Farid, A. (2008) Polyethylene Glycol-Assisted Hydrothermal Growth of Magnetite Nanowires: Synthesis and Magnetic Properties. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, **40**, 3131-3136.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2008.05.007>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>