

# 纳米 $MFe_2O_4$ ( $M = Ni, Zn$ ) 氧化物表面的 光电子能谱<sup>①</sup>

冯绍杰<sup>②</sup> 杨武

(安徽建筑工业学院材料与化学工程学院 合肥市金寨路 856 号 230022)

**摘要** 采用草酸共沉淀法制备了纳米  $MFe_2O_4$  ( $M = Ni, Zn$ ) 立方尖晶石粉体, 分别用 XRD、XPS 等手段对所合成样品的相结构、表面元素状态进行了表征。Fe2p、O1s 的 XPS 分析表明, 氧化物表面存在  $Fe^{2+}$  及吸附态氧物种, 氧空位的存在是形成反式尖晶石结构所致。

**关键词** 尖晶石; X 射线光电子能谱; 氧空位

中图分类号: O657.62; O434.13

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)04-2059-04

## 1 引言

Fe 基尖晶石结构复合氧化物 ( $MFe_2O_4$ ) 是一类重要的软磁性材料<sup>[1]</sup>、气敏材料<sup>[2, 3]</sup> 和催化材料<sup>[4, 5]</sup>。在通常情况下, 二价金属离子占据氧四面体中心, 三价金属离子占据氧八面体中心。当尖晶石粒子尺寸达到纳米级时, 部分二价金属离子进入氧八面体, 而三价金属离子还原为二价离子, 形成反式尖晶石结构或中间状态的尖晶石复合氧化物。近年来, 铁基尖晶石结构演变对物质的磁性转变研究较多<sup>[6]</sup>, 而结构中金属离子分布状态对催化行为影响的研究较少<sup>[7]</sup>。本文采用草酸共沉淀法制备了纳米级  $MFe_2O_4$  ( $M = Ni, Zn$ ) 尖晶石氧化物粉体, 采用 XPS 技术表征了其表面金属离子和氧物种的性质, 探讨了  $MFe_2O_4$  ( $M = Ni, Zn$ ) 结构中金属离子分布变化对表面氧物种状态的影响。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

X'pert PRO X 射线衍射仪(荷兰 Philips 公司分析仪器部); ESCALAB MK II 光电子能谱仪(英国 VG 公司); BET-2000 比表面积分析仪(北京彼奥德电子技术有限责任公司);  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  (AR, 天津市福晨化学试剂厂);  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  (AR, 天津市福晨化学试剂厂);  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (AR, 上海苏懿化学试剂有限公司);  $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$  (AR, 上海苏懿化学试剂有限公司); 无水乙醇(AR, 国药集团化学试剂有限公司)。实验用水为实验室去离子水系统水。

### 2.2 实验方法

$MFe_2O_4$  的制备采用草酸共沉淀法。按照金属离子摩尔比 1:2 分别称取醋酸镍(醋酸锌)、硫酸亚铁溶于去离子水中并置于 60°C 的水浴中; 称取金属离子摩尔总量 1.1 倍的草酸溶于去离子水, 在 60°C 下将金属离子混合溶液加入到草酸溶液中, 继续搅拌 1h, 冷却至室温陈化 4h, 真空抽滤, 所

① 国家自然科学基金项目(50442024); 安徽省教育厅自然科学基金项目(KJ2009A023Z)

② 联系人, 电话: (0551) 3828103; 传真: (0551) 3828106; E-mail: fengshaojie@aia.edu.cn

作者简介: 冯绍杰(1965—), 男, 安徽省贵池市人, 副教授, 博士, 主要从事多相催化研究工作。

收稿日期: 2011-06-21; 接受日期: 2011-06-25

得沉淀用去离子水反复清洗后再用无水乙醇洗涤,于 70℃干燥 5h,最后置于马弗炉在 500℃焙烧 10h,即得  $MFe_2O_4$  粉体。

样品的物相分析采用 Cu 靶( $\lambda = 0.154056\text{nm}$ )进行;X 射线光电子能谱(XPS)以 Mg  $K\alpha$  (1253.6eV)为激发源,结合能值修正以污染碳(284.6eV)作为参比;样品的比表面积以标准 BET 方法测试。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 结构表征

图 1 是经 500℃下空气焙烧 10h 的  $MFe_2O_4$  粉体的 XRD 图谱。经与 PDF 标准卡片(PDF 65-3111、PDF54-0964)对比,所有的衍射峰均为立方尖晶石  $MFe_2O_4$  的特征衍射峰(Fd-3m 空间群)。采用 MDI Jade 6.0 软件对 XRD 谱图分析,  $NiFe_2O_4$  晶格常数为  $a = b = c = 0.83314\text{nm}$ ,  $ZnFe_2O_4$  晶格常数为  $a = b = c = 0.84327\text{nm}$ ,与 PDF 标准卡片数值相符。由 Scherrer 公式估算出  $MFe_2O_4$  粉体的平均晶粒为 60nm。比表面积测量结果表明,  $NiFe_2O_4$ 、 $ZnFe_2O_4$  的比表面积分别为  $33.6\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  和  $27.4\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。与传统高温固相法制备的样品比较,采用草酸共沉淀并在较低温度下焙烧制备的样品具有较大的比表面积,说明所制备粉体为纯相纳米  $MFe_2O_4$  ( $M = \text{Ni, Zn}$ ) 立方尖晶石氧化物。

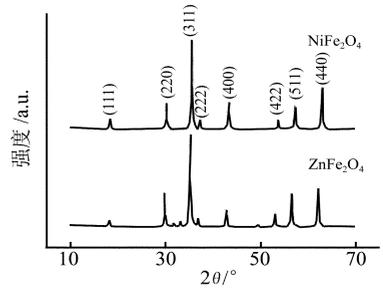


图 1  $MFe_2O_4$  ( $M = \text{Ni, Zn}$ ) 粉体的 XRD 谱图

#### 3.2 表面 XPS 分析

图 2 是  $MFe_2O_4$  ( $M = \text{Ni, Zn}$ ) 表面 Fe 元素 2p 轨道光电子能谱的拟合结果。Fe 2p 光电子能谱由  $Fe\ 2p_{3/2}$  和  $Fe\ 2p_{1/2}$  两个能谱构成。将  $Fe\ 2p_{3/2}$  峰进行分峰拟合,结合能位于 709.5eV 和 711.2eV 处的峰分别属于  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$ [8];而结合能位于 713.7eV 和 719.0eV 处的峰被归于高自旋的  $Fe^{2+}\ 2p_{3/2}$  和  $Fe^{3+}\ 2p_{3/2}$  携上峰,该携上峰是由 Fe 3d 轨道电子跟 O 2p 轨道电子杂化形成<sup>9</sup>。由拟合结果可见,在  $MFe_2O_4$  表面存在着  $Fe^{3+}$  和  $Fe^{2+}$  两种离子状态。

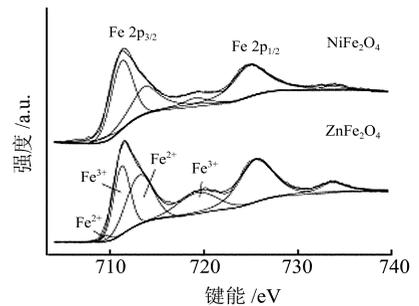


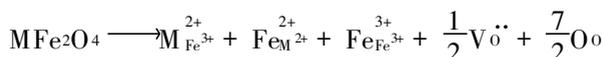
图 2  $MFe_2O_4$  ( $M = \text{Ni, Zn}$ ) 的

Fe 2p X 射线光电子能谱

图中曲线分别表示  $Fe^{2+}\ 2p_{3/2}$  和  $Fe^{3+}\ 2p_{3/2}$  及高自旋的  $Fe^{2+}\ 2p_{3/2}$  和  $Fe^{3+}\ 2p_{3/2}$  携上峰拟合结果

对尖晶石结构氧化物而言,其表面主要是八面体构型<sup>10</sup>。在八面体结构中,金属离子与氧离子的键合程度要低于四面体结构中金属离子与氧离子的键合程度,因此,八面体结构中的氧离子容易失去。当纳米尺度  $MFe_2O_4$  粒子呈现混合尖晶石结构共存的现象,即有部分  $Fe^{3+}$  进入四面体结构中,  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ ;相应的有一部分  $M^{2+}$  进入八面体结构中,形成了反式尖晶石<sup>11</sup>。比较上述两种氧化物,  $ZnFe_2O_4$  表面的  $Fe^{2+}$  含量较多,这可能与四面体中  $Fe^{2+}$  离子半径( $r = 0.077\text{nm}$ )与  $Zn^{2+}$  的离子半径( $r = 0.074\text{nm}$ )相当有关。

当低价金属离子进入八面体,造成八面体的正电荷减少。根据电荷平衡原理,八面体的正电荷减少,则负电荷相应减少,致使晶格上的氧空位的出现:



氧化物表面氧元素 O 1s 轨道光电子能谱的拟合结果。两种氧化物的 O 1s 峰分别拟合成两个峰: 位于低结合能 ( $\sim 530.3 \text{ eV}$ ) 的峰可归于 Fe—O 和 M—O 结合的晶格氧化物; 而位于高结合能 ( $\sim 531.5 \text{ eV}$ ) 的峰可归因于表面化学吸附态的  $\text{OH}^-$ 、 $\text{O}^-$  或  $\text{O}_2^-$  等氧物种<sup>[12]</sup>。由图可见, 在高结合能区域, 两种尖晶石氧化物表面均有较多的吸附态氧物种存在, 表明在氧化物表面存在着大量的氧空位。这些氧空位有利于气态氧分子在固体表面吸附并产生活性氧物种, 预示着  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}$ ) 在较低的温度下具有良好的氧化催化活性。

## 4 结论

采用草酸共沉淀法成功制备了纳米立方尖晶石结构  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}$ ) 粉体。XPS 结果表明, 这些氧化物表面含有部分  $\text{Fe}^{2+}$  以及相当可观的吸附氧物种, 说明在氧化物的表面有大量氧空位的存在。这些氧空位来自于反式立方尖晶石结构, 即二价金属离子进入八面体结构中, 同时部分  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ 。

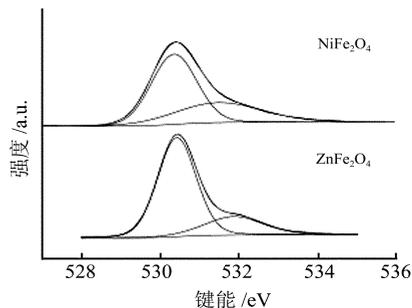


图 3  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}$ ) 的 O 1s X 射线光电子能谱

图中曲线分别表示晶格态氧及吸附态氧物种拟合结果

## 参考文献

- [1] 莎木嘎, 娜仁图雅, 莫日根图等. 尖晶石型纳米铁酸镍的制备与磁性研究[J]. 光谱实验室, 2009, 26(4): 876–880.
- [2] Miura N, Zhuyikov S, Ono T *et al.* Mixed Potential Type Sensor Using Stabilized Zirconia and  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  Sensing Electrode for  $\text{NO}_x$  Detection at High Temperature[J]. *Sens Actua B*, 2002, 83(1–3): 222–229.
- [3] Jiang Y, Song W L, Xie C S. Electrical Conductivity and Gas Sensitivity to VOCs of V-Doped  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles[J]. *Mater Lett.*, 2006, 60(11): 1374–1378.
- [4] Santosa P T A, Costa A C F M, Kiminami R H G A *et al.* Synthesis of a  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  Catalyst for the Preferential Oxidation of Carbon Monoxide (PROX)[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 483(1–2): 399–401.
- [5] Rivas M E, Fierro J L G, Guil-López R *et al.* Preparation and Characterization of Nickel-Based Mixed-Oxides and Their Performance for Catalytic Methane Decomposition[J]. *Catalysis Today*, 2008, 133–135: 367–373.
- [6] Chinnasamy C N, Narayanasamy A, Ponpandian N *et al.* The Influence of  $\text{Fe}^{3+}$  Ions at Tetrahedral Sites on the Magnetic Properties of Nanocrystalline  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ [J]. *Mater. Sci. Eng. A.*, 2001, 304(5): 983–987.
- [7] 刘庆生, 于剑锋, 杨飘萍等.  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  中阳离子分布对苯酚  $\text{H}_2\text{O}_2$  催化制苯二酚催化活性的影响[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(4): 701–704.
- [8] Wang C T, Ro S H. Surface Nature of Nanoparticle Gold/Iron Oxide Aerogel Catalysts[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, 352(1): 35–43.
- [9] Fujii T, de Groot F M F, Sawatzky G A *et al.* In Situ XPS Analysis of Various Iron Oxide Films Grown by  $\text{NO}_2$ -Assisted Molecular-Beam Epitaxy[J]. *Phys. Rev. B.*, 1999, 59(4): 3195–3202.
- [10] Jacobs J P, Maltha A, Reintjes J R H *et al.* The Surface of Catalytically Active Spinels[J]. *J. Catal.*, 1994, 147(1): 294–300.
- [11] Bardhan A, Ghosh C K, Mitra M K *et al.* Low Temperature Synthesis of Zinc Ferrite Nanoparticles[J]. *Solid State Sciences*, 2010, 12(5): 839–844.
- [12] Kawabe T, Shimomura S, Karasuda T *et al.* Photoemission Study of Dissociatively Adsorbed Methane on a Pre-Oxidized  $\text{SnO}_2$  Thin Film[J]. *Surf. Sci.*, 2000, 448(2–3): 101–107.

## XPS of Surface for Nanometer $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}$ ) Oxides

FENG Shao-Jie YANG Wu

(School of Materials Science and Chemical Engineering, Anhui University of Architecture, Hefei 230022, P. R. China)

**Abstract** Nanometer  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  spinel particle was prepared by oxalic acid co-precipitation method. The structure and surface properties of as synthesized sample was characterized by XRD and

XPS respectively. XPS results of Fe2p, O1s confirmed the existing of the Fe<sup>2+</sup> and adsorbed surface oxygen species in the surface of oxides, and the existing of oxygen vacancy was due to the formation of inverse spinel structure.

**Key words** Spinel; XPS; Oxygen Vacancy

## 改革重点: 建立现代新闻制度

胡星斗

现代新闻制度是媒体民有、新闻自主、监督官员、保护公民的新闻制度。

所谓媒体民有、新闻自主,是指媒体主要由民间出资、民间所有、民间经营、民间分利,传媒进行独立的报道、自由的评论、充分的竞争、不受权力或者资本的控制。实行媒体自由创立、备案登记制度,禁止利用公共财政资金办报办电视台,推动公共媒体的独立运作,限制大资本的持股比例,允许外资进入传播事业,防止政治家、资本家操纵传媒。进行新闻立法(制定《新闻法》),废除新闻审查,依法发布新闻,依法承担责任,保护新闻记者,捍卫网络自由;废除新闻内参制度,实现新闻的全民共享;取消各类禁载规定,废除审读、审看等制度。

所谓监督官员、保护公民,是指发挥媒体的公器作用和“第四权”的监督作用,揭露权力黑幕,防止权力滥用,批评政府所为,纠正官员偏差,伸张社会正义,维护人民利益,将媒体从官员的喉舌转变为人民的喉舌。为此,必须保护批评报道,严惩官员打击报复的行为;报道即使有误,也免受责任追究,除非你能证明记者是故意的恶意。对于官员、公众人物、强势群体实行有罪推定,举证责任倒置,当弱势的一方起诉时,由强势的一方举证。限制官员和公众人物的隐私权,鼓励公民举报,规范记者行为,保护记者权益,同时保障公民自由接受采访的权利。对于危害国家安全罪、扰乱公共秩序罪、窃取国家机密罪进行特别的立法,出台司法细则,防止以言治罪、以文治罪。取消非法持有国家机密罪。

按照张博树研究员的观点,新闻的普世价值观可以概括为:1. 新闻媒体的使命在于客观地报道事实,为实现公众的知情权服务;2. 媒体必须成为社会公器,成为公众表达权的手段;3. 媒体必须承担社会监督职能,所以既不能仰赖权力,又不能仰赖资本,而必须与二者保持距离。

中国新闻制度改革的目标可以归结为:解构现存的新闻观念,废除落后的新闻运行体制,建构符合宪政民主原则和公民社会精神的现代新闻观念和新闻制度,还亿万中国国民的信息获取权(知情权)、言论表达权(参与权)和通过媒体对公共权力的公众监督权,并借此为中国宪政改革在各个领域的深化创造条件。

中国曾经有过新闻的开放与自由。清末新政,实行言论自由、新闻自由,1902年梁启超说“学生日多,书局日多,报馆日多”成为影响中国前途至关重要的一件大事。民国初期,出现私人办报的高潮,报纸以“社会良心”自勉自励。1912年3月4日临时政府内务部曾颁布《民国暂行报律》,规定对“流言煽惑,关于共和国体有破坏弊害者”将停止其出版发行,结果引起舆论大哗,认为是“袭满清专制之故智,钳制舆论”;众多报纸亦发表社论,表示“所定报律,绝不承认”。临时大总统孙中山采纳了这些批评意见,发表《内务部取消暂行报律文》,公开宣布“言论自由,各国宪法所重,从善改恶,古人以为常师”;再,“民国一切法律,皆当由参议院议决宣布,乃为有效”。

国民党时期也认可民间报刊的存在,对于官营新闻机构也承认其运营的独立性。1932年萧同兹提出三个条件:第一,独立经营,使中央社有机会与报界及社会接触;第二,以新闻为本,发稿不受干预;第三,用人行政,社长有自由决定权。蒋介石同意了,萧同兹才接任中央通讯社的社长。

如今,中国进入了高风险期,社会矛盾突出,大部分矛盾都与缺乏公众监督、新闻监督,人民群众缺乏知情权、话语权、参与权有关,如腐败、特权、垄断、信访、贫富差距、司法不公、官民冲突、弱势群体利益受损,等等,无不根源于新闻自主的阙如。虽然不是说有了新闻自主,这些问题马上全部可以解决;而是说,新闻自主是解决中国问题的关键和基础。

新闻体制改革也最容易、最可行。不像搞民主选举,操作非常困难,甚至有人担心会造成社会失控。新闻改革,需要的是无为而治,治大国若烹小鲜,是传统的道家智慧,也就是说:放弃新闻垄断和管制就行了;少干预新闻报道就行了;撤消审读、审看的组织就行了。当然,无为不是绝对的不做,政府要做的是制定《新闻法》,然后一切依法行事,“有法必依,执法必严”,提高执法能力和效率。新闻体制改革,会造成社会舆论“乱哄哄”,这是社会活力和民族创造力的来源,不是坏事,而是思想解放的前提,只要大家都守法,违法必究,那么社会就不会失控。

改革新闻体制,应当成为中国未来改革的重点和突破口。我相信中国政府有足够的智慧和能力应对各种各样的危机,顺势而为,通过抓住建立现代新闻制度这一“牛鼻子”和关键,化解燃眉之急。

(作者系北京理工大学经济学教授)

(责任编辑 萧徐;原载《炎黄春秋》2010年第2期第6、2页)