

# 铁酸锌制备工艺的研究进展

赵林飞, 李慧, 许莹, 蔡宗英, 刘畅, 张帅

(华北理工大学冶金与能源学院现代冶金技术教育部重点实验室, 河北 唐山 063210)

**摘要:** 由于铁酸锌在磁性、光催化、储能等领域都具有极高价值, 铁酸锌的研究受到广泛关注。对铁酸锌的制备工艺进行了总结, 并分析了共沉淀法、水热法、溶剂热法、溶胶-凝胶法、机械化学合成法、超声波微波联合法、微乳液法、喷雾热解法等制备方法的原理、发展现状、优势及不足。

**关键词:** 铁酸锌; 制备工艺; 光催化

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.03.003

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 03-0014-08

铁酸锌 ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) 的研发近年来进步显著, 铁酸锌为正尖晶石结构<sup>[1-2]</sup>。铁酸锌不易与其他物质发生反应, 无污染, 在太阳光下较为稳定, 且应用广泛<sup>[3]</sup>。作为一种新型窄带隙半导体材料, 纳米铁酸锌在磁性、光催化、储能等领域已得到广泛研究与应用。铁酸锌的磁性较强, 在光电转换上应用广泛。此外, 铁酸锌作为催化剂在光催化和太阳能转换有着广泛的应用<sup>[4]</sup>。纳米颗粒还可以抗菌, 拥有气敏特性<sup>[5]</sup>, 可以用作脱硫剂<sup>[6]</sup>, 研发前景广泛。铁酸锌的制备方法主要有液相法: 共沉淀法、水热法、溶剂热法、溶胶-凝胶法方法等; 固相法: 普通焙烧法、微波固相法、机械化学合成法等, 以及超声波辐射法、微乳液法、喷雾热解法等。

## 1 液相法

### 1.1 共沉淀法

共沉淀法就是在含有目标粒子的溶液中加入沉淀剂, 作用之后将得到的均一沉淀进行焙烧处

理得到产物。在制备铁酸锌的过程中可以细化为两类:

一类是将一定量的  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  盐溶液按一定摩尔比混合均匀后, 混入沉淀剂之后发生作用, 之后再经一系列处理之后煅烧, 即可得到最终产物。张变芳等<sup>[7]</sup>以  $\text{ZnCl}_2$  和  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为原料, 过量的  $\text{NaOH}$  水溶液为沉淀剂。得将到铁酸锌的前驱体  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  和  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  的混合微粉在 1073 K 和 1273 K 加热 2 h 制备得到了颗粒大小均匀, 形状近似为球形的铁酸锌粉体。Lee 等<sup>[8]</sup>以  $\text{ZnCl}_2$  和  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为铁源和锌源, 分别用不同的缓冲溶液 (硼砂体系, 碳酸氢钠体系等) 作为共沉淀介质, 在不同的 pH 值条件下制备一系列的铁酸锌。Li 等<sup>[9]</sup>采用传统的  $\text{NaOH}$  共沉淀法, 在 1073 K 下煅烧 3 h 得到平均粒径为 39 nm 的铁酸锌微粒。沈水发等<sup>[10]</sup>研究共沉淀法制备了介孔铁酸锌, 原料为铁和锌的硝酸盐, 以  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  作为沉淀剂, 通过加入十二烷基

收稿日期: 2019-03-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51874141、51574109); 河北省自然科学基金资助项目 (E2018209266); 河北省高等学校科学技术研究项目 (BJ2017050)

作者简介: 赵林飞 (1994-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为冶金物理化学。

通讯作者: 李慧 (1981-), 女, 博士, 副教授, 硕士研究生导师, 主要研究方向为资源综合利用与原料优化及金属材料制备; E-mail: 121775262@qq.com。

硫酸钠来改变粉体的大小。得到了 40 nm 和 25 nm 的大小均匀的成直线“珠串”，相互堆叠的颗粒，即介孔孔道结构。张启伟<sup>[11]</sup>以  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  为铁源和锌源，以 NaOH 水溶液为沉淀剂，在 923 K 下煅烧 6 h 得到 100 ~ 200 nm 的粉体，产品纯度较高。Erfaninia N 等<sup>[12]</sup>提出了一种利用  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  在碱性溶液中化学共沉淀法制备铁酸锌纳米粒子的新方法。得到了平均粒径 40 nm 具有高饱和磁性的铁酸锌。这种热化学稳定的纳米催化剂是环保的，经济的和可重复使用的，可以很容易地利用外部磁铁回收，有望扩展为工业用途。这种方式易于操作，但是会在试验过程中出现黏着的胶体，大大加大了处理中的复杂程度，而且会有高温处理，耗能较高。

另一类方法是用锌、铁化合物为反应物。混合后加沉淀剂，通空气，发生反应，得到产物。Tabata 等<sup>[13]</sup>以 NaOH 水溶液为沉淀剂，在 338 K 下向  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  水溶液中通入一定流速的空气 5 h，使  $\text{Fe}^{2+}$  发生氧化，并起到对溶液的搅拌作用，此过程中 pH 值 = 10.0，将得到的沉淀洗涤，过滤，在室温下通氮气干燥即可得到产物。张春雷等<sup>[14]</sup>采用空气氧化湿法制备得到铁酸盐，制备的较佳条件是在  $R \geq 1.0$  ( $R=2\text{OH}/(\text{M}^{2+}+\text{Fe}^{2+})$ )； $\text{M}^{2+}/\text{Fe}^{2+}=1:2$  的摩尔比，空气通量为 300 mL/h，氧化温度为 343 ~ 358 K，氧化时间为 10 h ~ 25 h。徐国财等<sup>[15]</sup>以  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  和  $\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  为主要原料，用  $\text{NaHCO}_3$  做沉淀剂，在 333 K 条件下真空干燥，得到尖晶石结构，晶粒蓬松的具有良好的水基分散性的水解铁酸锌粉末。Qiaoling 等<sup>[16]</sup>通过在 NaOH 溶液中氧化  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  共沉淀物制备出纤维样前驱体，对其进行热处理，得到了直径在 10 ~ 15 nm 之间，长度介于 2 和 3  $\mu\text{m}$  之间铁酸锌纳米纤维。采用同样的制备方法，Akbar Esmacili 等<sup>[17]</sup>以  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{ZnCl}_2$  为原料，以 NaOH 水溶液为沉淀剂，在 338 K 下以 400 rpm

的转速搅拌 1 h，再加入油酸混合 15 min，将得到的沉淀过滤，洗涤，在 373 K 下在真空炉中干燥 2 h，得到铁酸锌纳米粒子，平均尺寸为 8.5 nm，且具有超顺磁性。这种方式易于操作，控制方便，但是受沉淀剂、pH 值、搅拌影响较大，容易出现颗粒大小不均匀、沉淀不完全，甚至颗粒团聚等现象。

## 1.2 水热法、溶剂热法

水热法的研究始于 19 世纪 50 年代，主要应用在矿产方面，20 世纪初才形成了系统的理论，开始拓展到材料方面，应用广泛。是在高温高压下在水溶液中进行的反应。溶剂热法与其机理类似，反应环境为有机溶剂。

SU Minhua 等<sup>[18]</sup>采用水热法制备了 20 nm 的高纯铁酸锌纳米粒子，发现在  $\text{H}_2\text{O}_2$  辅助下，铁酸锌在可见光辐射下具有较高的光催化活性，为铁酸锌在可见光下作为高性能催化剂提供了潜在的应用前景。Chayene G 等<sup>[19]</sup>采用微波-溶剂热法快速、简便制备了具有高结晶度和多孔结构，表面积大的尖晶石结构的氧化锌，研究表明，该材料在  $\text{H}_2\text{O}_2$ /可见光的存在下，对水中有机污染物的降解具有良好的催化活性。Yoo 等<sup>[20]</sup>通过研究水热法制备铁酸锌纳米粒子发现由于  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  共存，粒子为混合尖晶石结构，表面附近存在大量的氧空位。磁性是由于阳离子倒置和表面效应的共同作用。与 5 nm 的颗粒相比，60 nm 的颗粒具有更强的室温铁磁性和更大的矫顽力。研究结果为优化水热合成铁酸锌纳米颗粒的提供了有价值的信息。此方法合成比较容易控制反应的化学环境和实施化学操作，不会造成有毒气体扩散，不受空气影响，且产物的分散性好。但是对有机溶剂要求较高，且价格昂贵，难以实现工业化。

## 1.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法最早可以追溯到 19 世纪中期，Eblmen<sup>[21]</sup>发现正硅酸乙酯水解出二氧化硅玻璃状，而且二氧化硅胶体中的水可以被有机溶剂置换，

经过长时间的不断探究,逐渐形成了胶体化学学科。是指高活性物质预先制得前驱体经过水解和缩合反应后,在溶液中形成稳定的溶胶体系,再进一步陈化成凝胶,干燥后高温焙烧,得到产物。

Li 等<sup>[22]</sup>将  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶于少量的去离子水中得到澄清的溶液,在磁力搅拌下加入一定量的聚合度为 2000 的聚乙烯醇 ( $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_n$ ),在 333 ~ 343 K 范围内缓慢脱水,即得到红色的凝胶状前驱物,在空气条件下以 723 K 煅烧 2 h,得到纯相铁酸锌纳米颗粒。高贺然等<sup>[23]</sup>采用溶胶-凝胶法制备得到了纯度较高,粒度均匀的铁酸锌,进一步验证了铁酸锌优良的光催化性能。溶胶-凝胶法制备铁酸锌的优点在于它是一种条件温和的材料制备方法,即该工艺过程所需温度低,颗粒小且均一,纯度高。缺点是造价昂贵不安全,反应所需时间长,不好烧结,干燥时产生气体且有有机物收缩大。

#### 1.4 单分子前驱体法

单分子前驱体法属于软化学合成方法,主要是在金属盐溶液中,加入适量的有机配体(如有机羧酸、醇、有机胺等),发生作用后得到前驱体,然后在较低温度下对前驱体进行加热分解制得所需材料。

德国科学家 M Veith 等<sup>[24]</sup>在 473 K 下以合成的杂二金属烷氧基化合物  $\text{FeZn}(\text{OR})(\text{R}=\text{Bu},\text{Pr})$  为单分子前驱体热分解制备出平均尺寸为 2.24 nm 的纯相铁酸锌。采用同样的方法, Ai 等<sup>[25]</sup>将过量的  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液加入  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的混合液中获得黄色的草酸锌铁前驱物,在 773 K 下煅烧 2 h,制得尺寸为 28 nm 的木材状的多孔的具有很高的顺磁性的纯相纳米铁酸锌晶体。单分子前驱体法使原料得到了更为充分的混合,可以有效的进行扩散控制,且降低了反应的活化能,使之能在较温和的条件下较快反应。所以单分子前驱体法有反应温度低、反应速率快、操作方便、

容易控制金属离子比例、所得晶相纯的优点,缺点是前驱体难寻且易受热分解。

液相法制备铁酸锌可以得到混合较为均匀地前体,得到的粉体粒度较为均匀,纯度较高,但是液相法过程繁多,操作复杂,在原料和溶剂选择方面要求较高,且价格昂贵,还可能会发生危险,固相法的操作过程可以克服这些弊端,制备过程易于控制。

## 2 固相法

固相法是将固体原料直接研磨后高温处理得到产物。可以分为两种方式:机械化学合成法、固相反应法。机械化学合成法是将固体物质直接粉碎成粉末状发生反应。固相反应法是将原料混合粉碎,高温焙烧后,得到产物。

### 2.1 普通焙烧法

焙烧法是将  $\text{ZnO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  做研磨预处理后,将物料取出置于陶瓷坩锅中,用箱式电阻炉进行焙烧反应得到产物。

徐明等<sup>[26]</sup>采用焙烧法将反应物球磨预处理 0.5 h,焙烧温度 993 K,焙烧时间 1 h 的条件下制备得到了结晶度好,分散性好,纯度高的铁酸锌。许继芳等<sup>[27]</sup>采用固相法研究了铁酸锌的制备,将等摩尔比  $\text{ZnO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  反应物,在反应温度为 1473 K,反应时间为 2 h 时,得到了纯度和结晶度较高的产物。焙烧法制备铁酸锌的主要限制条件是温度和时间,增加焙烧温度可以增加反应速度,产物纯度极高,反应物结晶度较好,但是颗粒粒径较大且分布不均匀,结晶冷却过程固溶程度较高,难以磨细处理;低温下的反应速度慢,杂质较多。

### 2.2 微波固相法

微波加热的方式在纳米材料的制备领域应用广泛。微波固相法是指在铁酸锌制备过程中用微波加热的方式替换传统的烧结方式。张瑞妮等<sup>[28]</sup>

通过使用  $\text{AgNO}_3$  溶液洗涤固体粉末  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnCl}_2$  和  $\text{NaOH}$  反应后的产物，得到前体。分别以微波加热和传统加热的方式焙烧，发现焙烧温度为 773 K 时，加热方法的不同对铁酸锌粒径影响较大，微波加热时晶粒生长较快且反应活化能较低。曹宇<sup>[29]</sup>等通过研究微波固相法，以  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  为原料反应得到分解完全的前驱体，再以红土为黏结剂，在 778 K 下以微波加热焙烧得到结晶度好、晶粒完整铁酸锌脱硫剂。微波法的优点是高效节能<sup>[30-33]</sup>、低反应活化能<sup>[34]</sup>，且能够以改变微波参数的方式根据各种材料吸波能力的不同，控制材料结构，得到结晶度高<sup>[35]</sup>、粒径大小均匀<sup>[36]</sup>、分散性好的纳米粒子<sup>[37-39]</sup>，且能耗低，在同样的焙烧条件下，微波加热得到的铁酸锌比普通焙烧法结晶度高，颗粒大小更均匀。

### 2.3 机械化学合成法

机械化学合成工艺是制备纳米化合物的新工艺，其通过球磨使多种金属材料相互作用形成复合纳米材料。该工艺首次是由日本京都大学提出。其最初目的是利用高能球磨，使粉末间相互作用合成铁氧体。之后应用在纳米复合材料制备方面<sup>[40]</sup>。

Kim 等<sup>[41]</sup>以  $\text{ZnO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末为原料，通过高能球磨进行机械化学合成，在室温条件下成功合成铁酸锌纳米材料。姜继森等<sup>[42]</sup>在 高能球磨的作用下，通过  $\alpha$  型  $\text{FeO}$  和  $\text{ZnO}$  粉末的机械化学反应，在室温（约 298K）下球磨 70 h 合成了纳米铁酸锌。得到了非正常尖晶石结构具有超顺磁性的纳米晶粒铁酸锌。Lazarević 等<sup>[43]</sup>采用机械化学合成的方法在 300 K 下研磨 18 h 制备得到了尖晶石结构的铁酸锌，且随着粒度的减小含量升高，大大缩短了反应时间。该工艺具有设备结构简单、产能高、合成元素容易控制且便于操作等优点，但总反应时间较长、因此能耗较高、杂质不宜分离、粉末分散性不好。

固相法在制备铁酸锌的过程中很好地解决了原料的选取问题，且操作较为简便，但是在制备过程中会出现原料混合不均匀、分散性不好的问题，而且产物纯度不够高，粒度大且不均一，反应时间长，能耗高。原料预处理过程中超声波辐射法的引入可以很好地解决混合和分散的问题，和微波加热的方式联合起来使用对固相法产物的弊端都可以很好的避免。

### 3 超声波辐射法

超声波辐射法是采用超声波辐照使反应物分散混合均匀，再经过一系列处理得到产物。在铁酸锌的制备方面主要有超声波微波联合法、超声波球磨焙烧法、超声波化学法等方法。

超声波微波联合法是采用超声波辐照使反应物分散混合均匀，再共沉淀得到铁酸锌前驱体，最后在微波辐照下高温处理得到铁酸锌。谢燕青<sup>[44]</sup>研究了超声波微波联合法，通过改变焙烧温度和时间观察产物变化，采用超声波和微波联合在 973 K 下微波焙烧 1 h 制备得到了晶相比较完整的尖晶石结构，晶粒较小，粒径在 40 ~ 60 nm，粒子较均匀，呈球状。这种方法制备得到的铁酸锌纯度高，粒度小，且热处理时间短。超声波球磨焙烧法采用超声波辐照和高能球磨得到混合均匀的锌铁化合物粉末，然后焙烧得到铁酸锌。徐明等<sup>[45]</sup>对分析纯的  $\text{ZnO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末进行超声波分散及高能球磨预处理后在 973 K 下恒温焙烧制备铁酸锌材料。超声波球磨焙烧法可以使原料扩散分布均匀，制得的铁酸锌纯度较高，在较高温度下有较高结晶度。超声化学是利用超声波加速化学反应，提高化学产率，声化学反应是液体中空腔的形成、震荡、生长、收缩、直至崩溃，机器引发的物理、化学变化。Zhu J 等<sup>[46]</sup>利用声化学的方法，从水中的  $\text{FeCl}_2$ /尿素和  $\text{ZnCl}_2$ / $\text{FeCl}_2$ /尿素中合成得到了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米晶体。超声波化学法制备得

到的铁酸锌粉末结晶良好、纯度高、分散性好的、粒度分布均匀,但是反应时间长,能耗高。

## 4 微乳液法

微乳液法制备纳米铁酸锌中微乳液的选择极为重要。微乳液分为 O/W 型和 W/O 型两种类型,区别是将水滴在油中还是将油滴在水中,表面活性剂分子在油水界面形成微型反应器,反应物在反应器内发生反应,产物粒度大小可由表面活性剂的选择控制,一般为 10 ~ 100 nm,且产物表面会包裹一层活性剂。

Niu<sup>[47]</sup> 通过研究微乳液法,在室温下将  $Zn(NO_3)_2$  和  $Fe(NO_3)_3$  配制成的混合溶液滴入正己醇/正庚烷按一定质量比配制的 W/O 微乳液中,然后逐滴加入一定量的氨水溶液沉淀,用乙醇-丙酮溶液洗涤,即得到  $Zn(OH)_2$  和  $Fe(OH)_3$  前体,将此前体在 1073 K 下煅烧 3 h,得到了平均粒径为 30 nm 的铁酸锌,并用其检测 50 ppm 的  $Cl_2$ ,在 543 K 时显示了良好的气敏性。Zhu 等<sup>[48]</sup> 利用微乳液法,将溴化十六烷基铵 (CTAB) 溶解在有环己烷和正丙醇组成的混合液里,搅拌后加入草酸溶液,得到微乳液,将其加入到  $Zn(NO_3)_2$  和  $FeSO_4$  的混合溶液中,得到黄色前驱体  $ZnFe_2(C_2O_4)_3$ ,然后在 773 K 下煅烧 3 h,得到直径为 50 nm,长为几十微米的纳米管,用其检测  $50 \sim 5000 \times 10^{-6}$  的还原性气体乙醇,表现出很好的气敏性。

该法制备纳米铁酸锌具有试验装置简单、耗能低、操作容易、粒径可控、粒子间不易聚结、稳定性好、制得的材料有良好的光电性能等优点。但是微乳液法多为多相反应,影响因素较多,且成本较高,难以工业化。

## 5 喷雾热解法

该方法首先出现在上世纪 60 年代初期,起源于喷雾干燥法,是制备无机物超细粉末的一种重

要方法。Yu 等<sup>[49]</sup> 采用喷雾热解法以硝酸镍和硝酸铁为原料,溶解在氨水中,在 823 K 下加热得到超细铁酸镍粉末。该法先将原料溶解,再雾化挥发发生反应,得到产物。

陈祖耀<sup>[50]</sup> 以该法合成了一系列的复合氧化物超细微粉,其中得到的六角形是平均粒径为 120 nm 铁酸锌晶体。Sutka 等<sup>[51]</sup> 采用喷雾热解技术研究廉价、灵敏的铁酸锌薄膜气体传感器用于乙醇的检测,得到了约 450 nm 厚的铁酸锌层。该传感器检测较为灵敏且能检测低至  $1 \times 10^{-6}$  的乙醇浓度。该方法的优点是制备过程中存在原料热分解,故该工艺反应在较低温度下即可发生,操作简单、快速,且可以连续进行,省去了产物的水洗和研磨过程,避免了不必要的污染,大大增加了产物的纯度,所得铁酸锌比表面积大,烧结性好。但是,该法也有不足之处,即反应分解后产生的气体一般都具有污染性,且容易腐蚀设备,直接影响设备的寿命。

## 6 总结及展望

对铁酸锌粉体材料的制备方法、研究概况等进行了概述,需要高温处理的共沉淀法、普通焙烧法、机械化学合成等固相法拥有操作简单,反应物易寻的优点,但是也都有能耗高的缺点;溶胶-凝胶法等液相法以及喷雾热解法在安全方面都存在问题;溶剂热法、单分子前驱体法、微乳液法等方法中反应物对整个制备过程影响较大。铁酸锌的制备应该朝着低耗环保、操作简单、反应物易寻、影响因素较少的方向发展。 $Fe_2O_3$  和  $ZnO$  是较为理想的原料,超声波辐照和高能球磨结合可以使原料扩散分布均匀,以微波加热的方式烧结还可以大大降低能耗,综合采用以上方式是一种合理、有效的方法。随着铁酸锌制备方法的进一步研究,其制备工艺逐步成熟,必将实现工业化发展。

## 参考文献:

- [1] 刘辉, 魏雨, 张艳峰, 等. 纳米铁酸盐的制备研究低温催化相转化法合成纳米级铁酸锌及表征 [J]. 无机材料学报, 2002(1):56-60.
- Liu H, Wei Y, Zhang Y F, et al. Preparation of Nanometer-sized Ferrite Synthesis of Nanometer-Sized Zinc Ferrite by Liquid Catalytic Phase Transformation at Low Temperature[J]. Journal of Inorganic Materials, 2002(1):56-60.
- [2] 朱梅英, 刘辉, 魏雨. 由氢氧化氧铁制备纳米级铁酸锌及产物性质研究 [J]. 无机盐工业, 2007(8):19-21.
- Zhu M Y, Liu H, Wei Y, The Preparation of Nanosized Zinc Ferrite from  $\delta$ -FeOOH and Product Propertites Study[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2007(8):19-21.
- [3] Hou Y, Li X Y, Zhao Q D, et al. Electrochemical Method for Synthesis of a  $ZnFe_2O_4/TiO_2$  Composite Nanotube Array Modified Electrode with Enhanced Photoelectrochemical Activity[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(13):2165-2174.
- [4] 侯桂芹, 李中秋, 张文丽. 纳米铁酸锌制备方法研究进展 [J]. 中国陶瓷工业, 2006(1):44-45.
- Hou G Q, Li Z Q, Zhang W L. Progress in Nanometer-sized Zinc Ferrite Preparation[J]. China Ceramic Industry, 2006(1):44-45.
- [5] 叶琳, 段月琴, 袁志好. 共沉淀法制备的铁酸锌纳米材料的晶化与晶粒生长行为 [J]. 天津理工大学学报, 2007(6):36-38.
- Ye L, Duan Y Q, Yuan Z H. Preparation of Nanosized Zinc Ferrite by Co-precipitation and Crystallization Behavior[J]. Journal of Tianjin University of Technology, 2007(6):36-38.
- [6] 刘雪波, 王睿, 米杰. 铁酸锌脱硫剂脱硫性能的研究进展 [J]. 山西化工, 2009,29(1):12-15.
- Liu X B, Wang R, Mi J. Study Progress on Desulfuration Property of  $ZnFe_2O_4$  Desulfurizer[J]. Shanxi Chemical Industry, 2009,29(1):12-15.
- [7] 张变芳, 闫宗林, 唐贵德, 等. 几种尖晶石铁氧体的制备及磁性研究 [J]. 机械工程材料, 2005(8):55-57, 61.
- Zhang B F, Yan Z L, Tang G D, et al. Preparation and Magnetization of Spinel Ferrites[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2005(8):55-57, 61.
- [8] Lee H, Jung J C, Kim H, et al. Preparation of  $ZnFe_2O_4$  Catalysts by a Co-precipitation Method Using Aqueous Buffer Solution and Their Catalytic Activity for Oxidative Dehydrogenation of n-Butene to 1,3-Butadiene[J]. Catalysis Letters, 2008, 122(3-4):281-286.
- [9] Li F, Wang H, Wang L, et al. Magnetic properties of  $ZnFe_2O_4$  nanoparticles produced by a low-temperature solid-state reaction method[J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2007, 309(2):295-299.
- [10] 沈水发, 刘玉红, 李玲, 等. “珠串”堆叠超结构的介孔铁酸锌的制备与表征 [J]. 材料工程, 2013(10):24-28.
- Shen S F, Liu Y H, Li L, et al. Preparation and Characterization of Mesoporous  $ZnFe_2O_4$  with Superstructure of Stacking Strings of Bead[J]. Journal of Materials Engineering, 2013(10):24-28.
- [11] 张启伟. 纳米铁酸锌的共沉淀法制备及其光催化性能 [J]. 大连交通大学学报, 2018,39(2):99-102.
- Zhang Q W. Preparation of Zinc Ferrite Nanoparticles by Coprecipitation Method and Their Photocatalytic Performance[J]. Journal of Dalian Jiaotong University, 2018,39(2):99-102.
- [12] Erfaninia N, Tayebee R, Foletto E L, et al. Preparation of magnetically recyclable  $ZnFe_2O_4$  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.
- [13] Yoshida T, Nishizawa K, Tabata M, et al. Methanation of  $CO_2$  with  $H_2$ -reduced magnetite[J]. Journal of Materials Science, 1993, 28(5):1220-1226.
- [14] 王力军, 张春雷, 李爽, 等. 尖晶石型铁酸盐的制备和表征研究 [J]. 化学研究与应用, 1997(1):26-30.
- Wang L J, Zhang C L, Li S, et al. Study on Preparation and Characterization of Spinel Ferrite[J]. Chemical Research and Application, 1997(1):26-30.
- [15] 徐国财, 戴明虎, 姚宝慧, 等. 纳米铁酸锌的制备与应用 [J]. 材料工程, 2009(S2):29-31.
- Xu G C, Dai M H, Yao B H, et al. Preparation and Application of nano- $ZnFe_2O_4$ [J]. Journal of Materials Engineering, 2009(S2):29-31.
- [16] Qiaoling, Li, Changchuan, et al. Preparation and magnetic properties of  $ZnFe_2O_4$  nanofibers by coprecipitation-air oxidation method[J]. Materials Chemistry & Physics, 2010, 124(2):891-893.
- [17] Esmaili A, Alizadeh Hadad N. Preparation of  $ZnFe_2O_4$ -chitosan-doxorubicin hydrochloride nanoparticles and investigation of their hyperthermic heat-generating characteristics[J]. Ceramics International, 2015, 41(6):7529-7535.
- [18] Minhua S U, Yanling H, Linfei Z, et al. Preparation of  $ZnFe_2O_4$  by Hydrothermal Method and its Application for

- Wastewater Treatment[C]// International Symposium on Environmental Science & Technology. 2011.
- [19]Chayene G. Anchieta, Eric C. Severo, Caroline Rigo, Marcio A. Mazutti, Raquel C. Kuhn, Edson I. Muller, Erico M.M. Flores, Regina F.P.M. Moreira, Edson L. Foletto. Rapid and facile preparation of zinc ferrite ( $ZnFe_2O_4$ ) oxide by microwave-solvothermal technique and its catalytic activity in heterogeneous photo-Fenton reaction[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 160.
- [20]Yoo P S , Lee B W , Liu C . Effects of pH Value, Reaction Time, and Filling Pressure on the Hydrothermal Synthesis of  $ZnFe_2O_4$  Nanoparticles[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2015, 51(11):1-4.
- [21]Berner R A , Maasch K A . Chemical weathering and controls on atmospheric  $O_2$  and  $CO_2$ : Fundamental principles were enunciated by J.J. Ebelmen in 1845[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2013, 60(9):1633-1637.
- [22]Li X , Lu G , Li S . Synthesis and characterization of fine particle  $ZnFe_2O_4$  powders by a low temperature method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, 235(2):1-155.
- [23]高贺然, 宋士涛. 铁酸锌的凝胶-溶胶制备及其光催化性能[J]. *河北科技师范学院学报*, 2014, 28(2):69-73.
- Gao H R, Song S T. Zinc Ferrite Gel-preparation and Photocatalytic Properties of Sol[J]. *Journal of Hebei Normal University of Science & Technology*, 2014, 28(2):69-73.
- [24]Veith M, M. Haas A, Huch V. Single Source Precursor Approach for the Sol-Gel Synthesis of Nanocrystalline  $ZnFe_2O_4$  and Zinc-Iron Oxide Composites[J]. *Cheminform*, 2005, 36(14):95-101.
- [25]Wang M , Ai Z , Zhang L . Generalized Preparation of Porous Nanocrystalline  $ZnFe_2O_4$  Superstructures from Zinc Ferrioxalate Precursor and Its Superparamagnetic Property[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(34):13163-13170.
- [26]徐明, 杨金林, 马少健, 等. 焙烧法制备铁酸锌试验研究[J]. *矿冶工程*, 2016, 36(3):74-77.
- Xu M, Yang J L, Ma S J, et al. Experimental Research on Preparation of Zinc Ferrite by Roasting[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2016, 36(3):74-77.
- [27]许继芳, 郭恒睿, 杨莹, 等. 固相法制备铁酸锌的试验研究[J]. *河北冶金*, 2018(1):30-33.
- Xu J F, Guo H R, Yang Y, et al. Experimental Study On Preparation of Zinc Ferrite by Solid-stat Synthesis[J]. *Hebei Metallurgy*, 2018(1):30-33.
- [28]张瑞妮, 张帅国, 武蒙蒙, 等. 微波法制备纳米铁酸锌及其晶粒生长动力学[J]. *化工进展*, 2015, 34(12):4290-4294.
- Zhang R N, Zhang S G, Wu M M, et al. Microwave sintering of nano-grained zinc ferrite and its grain growth kinetics[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015, 34(12):4290-4294.
- [29]曹宇, 武蒙蒙, 张瑞妮, 等. 微波固相法制备  $ZnFe_2O_4$  脱硫剂及其脱硫性能研究[J]. *能源化工*, 2016, 37(1):23-31.
- Cao Y, Wu M M, Zhang R N, et al. Preparation of  $ZnFe_2O_4$  Desulfurizer by Solid State Reaction under Microwave Irradiation and Study on its Performance of Removing Sulfides[J]. *Energy Chemical Industry*, 2016, 37(1):23-31.
- [30]Mavrogianopoulos G N, Frangoudakis A, Pandelakis J. Energy Efficient Soil Disinfestation by Microwaves[J]. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 2000, 75(2):149-153.
- [31]舒静, 任丽丽, 张铁珍, 等. 微波辐射在催化剂制备中的应用[J]. *化工进展*, 2008(3):352-357.
- Shu J, Ren L L, Zhang T Z, et al. Application of Microwave Irradiation in the Preparation of Catalyst[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2008(3):352-357.
- [32]赵希强, 宋占龙, 王涛, 等. 微波技术用于热解的研究进展[J]. *化工进展*, 2008(12):1873-1877, 1881.
- Zhao X Q, Song Z L, Wang T, et al. Progress of Pyrolysis Using Microwave Heating Technique[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2008(12):1873-1877, 1881.
- [33]汪南方, 华坚, 尹华强, 等. 微波加热用于活性炭的制备、再生和改性[J]. *化工进展*, 2004(6):624-628.
- Wang N F, Hua J, Yin H Q, et al. Application of Microwave Heating in Preparing, Regenerating and Modifying Activated Carbons[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2004(6):624-628.
- [34]De la Hoz A, Diaz-Ortiz A, Moreno A. Microwaves in organic synthesis: Thermal and non-thermal microwave effects[J]. *Chemical Society Reviews*, 2005, 34(2):164-178.
- [35]马琳, 陈卫祥, 李辉, 等. 微波合成  $PrF_3$  空心纳米粒子和氢氧化镨纳米棒[J]. *浙江大学学报:工学版*, 2008(10):1833-1837.
- Ma L, Chen W X, Li H, et al. Synthesis of  $PrF_3$  Hollow Nanoparticles and Praseodymium Hydroxide Nanorods by Microwave Irradiation[J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, 2008(10):1833-1837.
- [36]Yin H, Yamamoto T, Wada Y, et al. Large-scale and size-controlled synthesis of silver nanoparticles under microwave irradiation[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 83(1):66-70.
- [37]Reubroycharoen P, Vititsant T, Liu Y, et al. Highly active

- Fischer-Tropsch synthesis Co/SiO catalysts prepared from microwave irradiation[J]. Catalysis Communications, 2007, 8(3):375-378.
- [38]Chen C S , Chou C C , Yang W C , et al. Microwave Sintering of Base-Metal-Electroded BaTiO<sub>3</sub>Capacitor Materials Co-Doped with MgO/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Additives[J]. Journal of Electroceramics, 2004, 13(1-3):573-577.
- [39]Johnson D L . Microwave Heating of Grain Boundaries in Ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74(4):849-850.
- [40]Matteazzi P , Basset D , Miani F , et al. Mechanochemical synthesis of nanophase materials[J]. Nanostructured Materials, 1993, 2(3):217-229.
- [41]Kim W, Saito F. Mechanochemical synthesis of zinc ferrite from zinc oxide and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. Powder Technology, 2001, 114(1):12-16.
- [42]姜继森,高濂,杨燮龙,等.铁酸锌纳米晶的机械化学合成[J].高等学校化学学报,1999(1):6-9.
- Jiang J S, Gao L, Yang X L, et al. Mechanochemical Synthesis of Nanocrystalline Zinc Ferrite[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1999(1):6-9.
- [43]Lazarević, Ž, Jovalekić, Č, Milutinović, A, et al. Nanodimensional spinel NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrites prepared by soft mechanochemical synthesis[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(18):209-267.
- [44]谢燕青.超声波和微波联合辐照下铁酸锌的制备[J].山西化工,2010,30(2):1-4.
- Xie Y Q. Preparation of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> under Ultrasonic Radiation and Microwave Irradiation[J]. Shanxi Chemical Industry, 2010,30(2):1-4.
- [45]徐明,杨金林,马少健.ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的制备及其酸溶特性[J].有色金属工程,2017,7(3):1-4.
- Xu M, Yang J L, Ma S J. Preparation and Acid Soluble Property of Zinc Ferrite[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2017, 7(3):1-4.
- [46]Zhu J , Huang S , Guobin M A , et al. Sonochemical synthesis and microstructure characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystallines[J]. International Journal of Modern Physics B, 2008, 19(15&17):2508-2513.
- [47]Niu X, Du W, Du W. Preparation and gas sensing properties of ZnM<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(M = Fe, Co, Cr)[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2004, 99(2):405-409.
- [48]Zhu H ,Gu X, Zuo D, et al. Microemulsion-based synthesis of porous zinc ferrite nanorods and its application in a room-temperature ethanol sensor[J]. Nanotechnology, 2008, 19(40):405-503.
- [49]Yu H F, Gadalla A M. Preparation of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powder by spray pyrolysis of nitrate aerosols in NH<sub>3</sub>[J]. Journal of Materials Research, 1996, 11(3):663-670.
- [50]陈祖耀,张大杰,钱逸泰.喷雾热解法制备超细粉末及其应用[J].硅酸盐通报,1988(6):58-66.
- Chen Z Y, Zhang D J, Qian Y T. Preparation and Application of Ultrafine Powder by Spray Pyrolysis[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 1988(6):58-66.
- [51]Sutka A , Zavickis J , Mezinskas G , et al. Ethanol monitoring by ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin film obtained by spray pyrolysis[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 176:330-334.

## Progress in the Preparation Process of Zinc Ferrite

Zhao Linfei, Li Hui, Xu Ying, Cai Zongying, Liu Chang, Zhang Shuai

(Key Laboratory of Ministry of Education for Modern Metallurgy Technology, School of Metallurgy and Energy, North China University of Science And Technology, Tangshan, Hebei, China )

**Abstract:** As zinc ferrite is of great value in the fields of magnetism, photocatalysis and energy storage, the research of zinc ferrite has been widely concerned. The preparation process of zinc ferrite was summarized, and the principles, development status, advantages and disadvantages of the preparation methods including coprecipitation, hydrothermal, solvent thermal, sol-gel, mechanical chemical synthesis, ultrasonic microwave combination, microemulsion, spray pyrolysis were analyzed.

**Keywords:** Zinc ferrite; Preparation process; Photocatalytic