文章编号: 1004-0609(2007)07-1172-05

M 型钡铁氧体纳米粉体的溶胶-凝胶制备与结晶特性

孙 昌^{1,2}, 孙康宁¹

(1. 山东大学 材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室,济南 260061; 2. 山东交通学院 土木工程系,济南 250023)

摘 要: 以化学计量比的硝酸钡、硝酸铁和柠檬酸为原料采用溶胶-凝胶工艺制备 M 型钡铁氧体纳米粉体,通 过 XRD、TEM 等测试手段表征粉体的结晶特性及微观结构,并研究反应机理以及烧结温度、保温时间对晶粒尺 寸的影响,结果表明: 粉体的平均晶粒尺寸为 40~70 nm, 烧结温度显著影响结晶过程、晶粒尺寸及其分布; 烧结 温度为800 ℃,保温时间为0.5 h的条件下形成的粉体颗粒呈棒状,棒的长度约为150~200 nm,直径约为30~50 nm。 关键词: M型钡铁氧体; 溶胶-凝胶工艺; 结晶特性; 烧结

中图分类号: 0 614.23 文献标识码: A

Preparation and crystalline properties of M-type barium ferrite nanopowder by sol-gel process

SUN Chang^{1, 2}, SUN Kang-ning^{1, 2}

- (1. Key Laboratory of Liquid Structure and Heredity of Materials, Ministry of Education, Shandong University, Ji'nan 250061, China;
- 2. Department of Civil Engineering, Shandong Jiaotong University, Ji'nan 250023, China)

Abstract: M-type barium ferrite (BaFe₁₂O₁₉) nanopowders were synthesized by a sol-gel process. The crystalline properties and morphologies of the powders were characterized by means of X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM). The reaction mechanism and the effects of calcinations temperature and calcinations time on grain size were studied. The results show that M-type barium ferrite powders with the average grain size range of 40-70 nm can be prepared at 800 °C and the calcinations temperature has obvious influence on crystalline process, the particle size and its distribution. The as-prepared samples obtained after heat-treatment at 800 °C for 0.5 h exhibit that the rod-like particles have a length of about 150-200 nm and a diameter of about 30-50 nm.

Key words: M-type barium ferrite; sol-gel process; crystalline property; calcination

M型钡铁氧体(BaFe₁,O₁₀)具有独特的物理化学性 质,是一种重要的硬磁材料,被广泛应用于高密度磁 记录媒介、永磁体、彩色显示和微波吸收剂等领域[1-5]。 M型钡铁氧体呈高饱和磁化强度($M_s=70 \text{ Am}^2/\text{kg}, 室温$) 和强单轴各向异性[6-7]; 六角晶系铁氧体还具有片状结 构,片状结构是吸波剂最佳的结构。为获得具有最佳 性能的M型钡铁氧体,多种制备工艺被用于制备M型

钡铁氧体粉体,例如化学共沉淀法、高温固态反应、 水热法和溶胶-凝胶法等[2,8-14]。溶胶-凝胶工艺具有 分子水平均质混合、较低的热处理温度、宜于制备纳 米颗粒和薄膜等内在优势,因此,溶胶-凝胶工艺常 被用于生产玻璃、玻璃-陶瓷和陶瓷粉体。在制备钡 铁氧体粉体的研究中, 王艳丽等[15]采用柠檬酸为前驱 体,得到晶粒度为30~80 nm,其比饱和磁化强度 $M_s=$

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30540061, 50672051)

收稿日期: 2006-09-30; 修订日期: 2007-05-21

60.61 Am²/kg, 矫顽力H_c=382.7 kA/m 的M型钡铁氧 体。张晏清等[16]采用柠檬酸盐溶胶凝胶法,在加热速 率为60 ℃/h升温至850 ℃的条件下,产物的主要物相 为六角磁铅石型钡铁氧体BaFe₁₂O₁₉,颗粒尺寸为50 nm,并研究了钡铁氧体的粒径对吸波性能的影响。甘 治平等[17]采用一种化学自组装方法以聚(苯乙烯-共-丙烯酸)乳胶粒子为模板,利用酸醇相互作用,将在聚 乙二醇水溶液中得到的钡铁氧体前驱物包覆在模板粒 子上,形成聚(苯乙烯-共-丙烯酸)/钡铁氧体前驱物核 壳纳米复合粒子,复合粒子经750℃的热处理,可获 得主晶相为BaFe₁₂O₁₉的钡铁氧体亚微空心球。黄应 等[18]应用溶胶-凝胶技术制备纳米钡铁氧体,其比饱 和磁化强度 M_s =70.12 A·m 2 /kg,矫顽力 H_c =31.26×10 3 A/m。卓长平等[19]采用溶胶-凝胶法制备掺杂钡离子的 纳米六角晶型铁氧体,利用乙醇分散的稀浓度试样能 在原子力显微镜下很好地观察到颗粒的粒径, 其平均 粒径约为52.68 nm。

本文作者利用溶胶-凝胶工艺,使用化学计量比的硝酸钡、硝酸铁和柠檬酸为原料,采用不同的烧结制度制备不同晶粒尺寸的 M 型钡铁氧体纳米粉体。使用 X 射线衍射仪(XRD, RIGAKUD/Max-A)和透射电镜(TEM, HITACHI-2500)表征粉体的结晶性质与微观结构。在探索制备和表征 M 型钡铁氧体材料上具有一定的指导意义。

1 实验

1.1 试剂及仪器

实验所用的试剂主要有: $Ba(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 分析纯,天津市天河化学试剂厂; $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 分析纯,天津市福晨化学试剂厂; 柠檬酸($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$),分析纯,江苏南京中山集团公司化工厂; $NH_3 \cdot H_2O$: 浓度25%~28%,分析纯,青岛海滨化学试剂厂生产; 蒸馏水: 实验室自制。

主要仪器: FA2004N 型电子天平,上海精密科学 仪器有限公司;磁力搅拌器,WCJ-802 型,江苏泰 县姜埝无线电厂;水浴锅,余姚市东方电工仪器厂; DZF-6050 型真空干燥箱,上海博迅实业有限公司医疗设备厂;煅烧设备: SX2-8-13 箱式电阻炉,龙口市电炉制造厂。

1.2 方法

利用溶胶-凝胶工艺制备 M 型钡铁氧体,反应中所 需 的 金 属 阳 离 子 来 自 $Ba(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和

Fe(NO₃)₃·9H₂O。具体合成步骤如下:按一定化学计量配比称取硝酸钡和硝酸铁,n(硝酸钡):n(硝酸铁)=1:12,分别溶于柠檬酸溶液中,柠檬酸与金属阳离子的摩尔比为 1:1。几分钟后得到均一透明的混合溶液,向混合液中滴入一定量的氨水调整 pH 值为 7。电磁搅拌 2 h,室温下老化 12 h,将混合溶液置于水浴锅中 80 $\mathbb C$ 水浴 3 h 形成溶胶,然后将其移入干燥箱中 120 $\mathbb C$ 干燥 $1\sim2$ d 直至形成干凝胶。干凝胶置于烧结炉中,210 $\mathbb C$ 保温 3 h 去除凝胶中的有机成分。分别在 600、800、900、1 100 和 1 300 $\mathbb C$ 下进行煅烧。随炉冷却后将样品取出并研磨,过 44 μm 筛后备用。

1.3 测试分析

利用 X 射线衍射仪(XRD, RIGAKUD/Max-A)对合成的粉体进行相分析,工作电压 60 kV,工作电流 40 mA,扫描方式: $10^\circ \sim 70^\circ$ 范围,步距 0.02° ,Cu 靶 K_α 辐射(λ =0.154 05 nm)。通过透射电镜(TEM, HITACHI—2500)观察合成粉体的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 试样的 XRD 分析

图 1 所示为在不同烧结温度下制备的钡铁氧体 粉体的 XRD 谱。从图 1 可以看出,600 ℃时粉体的 主晶相是 γ -Fe₂O₃ , 并含有少量的 BaCO₃ 和 α -Fe₂O₃ 。 在烧结温度为 800 ℃时, 钡铁氧体粉体中没有发现 γ -Fe₂O₃、α-Fe₂O₃ 和 BaCO₃相,反应形成单一的 M 型钡铁氧体。由于晶体结构的复杂性,一般很难直 接形成单一的 M 型钡铁氧体,反应过程中常会有 Fe₂O₃、BaCO₃和 BaFe₂O₄中间相出现。M 型钡铁氧 体在 800 ℃ 开始形成,并没有发现在陶瓷工艺合成 中常见的 BaFe₂O₄ 和钡的其他铁氧化合物。中间相 γ-Fe₂O₃ 和 BaCO₃ 的出现有利于钡铁氧体相的形成, 因为 γ-Fe₂O₃ 为立方尖晶石结构, 其化学分子表达式 为 Fe(Fe_{5/3□1/3})O₄ , □代表阳离子空位, 其结构同钡 铁氧体分子表达式中的 $Fe_6O_8^{2+}$ 相似,所以 γ - Fe_2O_3 与 BaCO, 反应更容易在较低烧结温度下形成单一的 钡铁氧体相。而 α -Fe₂O₃ 由于在结构上没有这种相似, 要完全转变成单一的钡铁氧体相需要较高的烧结温 度[20]。根据上述分析,溶胶-凝胶法制备纳米钡铁氧 体粉体可能机理为

 $C_6H_8O_7 + 2NH_3 \cdot H_2O - C_6H_6O_7(NH)_2 + 2H_2O$ $C_6H_6O_7(NH)_2 + Ba^{2+} - BaC_6H_6O_7(NH)_2 + 2H^+$ $C_6H_6O_7(NH)_2+2Fe^{3+}$ — $Fe_2(C_6H_6O_7(NH)_2)_3+6H^+$ 干凝胶— $Fe_2O_3+CaCO_3$

 $Fe_2O_3+CaCO_3-BaFe_{12}O_{19}+CO_2\uparrow$

图 2 所示为在烧结温度为 800 ℃ 时不同保温时间下制备的钡铁氧体粉体的 XRD 谱。由图可以看出 XRD 谱中除了衍射峰的强度有变化外,其余没有发生变化。因此,通过保温时间对钡铁氧体的形成的影响,利用溶胶-凝胶工艺在相对较短的保温时间下可以得到钡铁氧体,而利用固态反应法在相同的条件下却需要更长的保温时间。

图 3 所示为烧结温度分别为 800、1100 和 1 300 ℃ 保温 5 h 条件下制备的粉体的 XRD 谱。尖锐、单一的

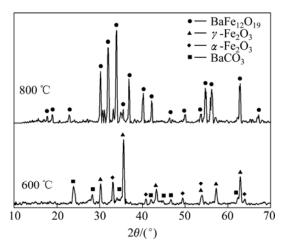


图 1 保温 0.5 h 不同烧结温度下制备的钡铁氧体粉体的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of barium ferrite at different temperatures for 0.5 h

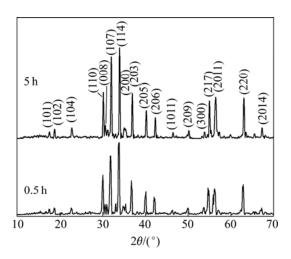


图 2 烧结温度为 800 ℃时不同保温时间下制备的钡铁氧体粉体的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of barium ferrite calcined at $800~^{\circ}\mathrm{C}$ for different holding time

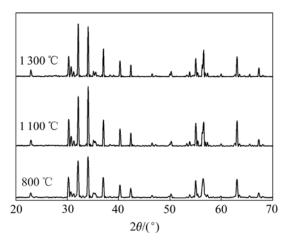


图 3 保温 5 h 不同烧结温度下制备的钡铁氧体的粉体的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of barium ferrite at different temperatures for 5 h

衍射峰说明试样的均质性较好,结晶度很高。从 XRD 谱分析可知,合成的粉体是具有六角型结构的单一相的钡铁氧体。利用 XRD 数据,根据公式

$$\frac{1}{d_{hkl}^{2}} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^{2} + k^{2} + l^{2}}{a^{2}} \right) + \frac{l^{2}}{c^{2}}$$

可以计算出钡铁氧体的晶格常数(a 轴和 c 轴),这里 d_{hkl} 是晶面间距,hkl 为晶面指数。图 4 所示为当保温时间为 5 h 时钡铁氧体晶格常数随烧结温度的变化。由图可以看出,随着温度的升高 a 轴的值逐渐减少,1 100 °C后 a 轴的值大约为一恒值。而 c 轴的值随着温度的升高逐渐升高,1 100 °C后 c 轴的值大约为一恒值。这说明在 800 °C时形成较少数量的均一结构和

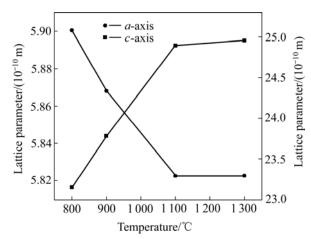


图 4 保温 5 h 不同烧结温度下制备的钡铁氧体粉体的晶格 常数变化曲线

Fig.4 Lattice parameters of barium ferrite at different temperatures for 5 h

部分晶化的结构,当温度高于 1 100 ℃时形成较完善的晶化结构,与图 3 得出的分析结果相一致。

钡铁氧体粉体的平均晶粒尺寸可以根据 Scherrer 公式计算得到:

$$D_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{\beta_i \cos \theta}$$

式中 λ 为入射 X 射线波长(λ =0.154 05 nm), θ 为布拉格衍射角, β_i 为 X 射线衍射峰的半高宽。计算采用(114) 衍射峰的半高宽。图 5 所示为钡铁氧体粉体的平均晶粒尺寸与烧结温度的关系曲线。由图可以清楚地看到,实验制备的粉体平均晶粒尺寸为 40~70 nm,随着烧结温度的升高平均晶粒尺寸逐渐增加。

2.2 试样的 TEM 分析

图 6 所示为烧结温度为 800 ℃、保温时间为 0.5 h时制备的钡铁氧体粉体的透射电镜照片。由图可以看

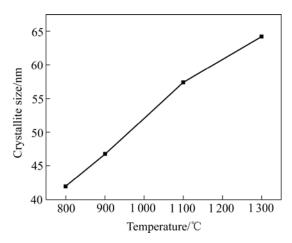


图 5 钡铁氧体纳米粉体平均晶粒尺寸随烧结温度变化的曲线

Fig.5 Mean grain size of barium ferrite as function of calcination temperature

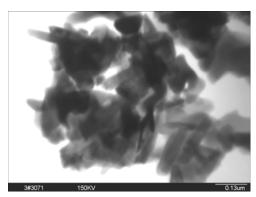


图 6 烧结温度 800 ℃时保温 0.5 h 制备的钡铁氧体粉体的 TEM 像

Fig.6 TEM micrograph of barium ferrite calcined at 800 $\,^\circ\mathrm{C}$ for 0.5 h

到,在该条件下形成的粉体颗粒大部分呈棒状,棒长约 150~200 nm,直径约为 30~50 nm。由于颗粒间的相互磁性作用,大部分可以聚集成群,一些纳米棒因此不能被观察到。M型钡铁氧体属于六角晶系,结晶时沿 c 轴方向生长,粒子在 c 轴方向上堆砌排列从而呈现棒状形态,这点与 TEM 像反映的情况相一致。

3 结论

- 1) 制备的 M 型钡铁氧体平均晶粒尺寸为 40~70 nm, 烧结温度在 800 ℃以上。
- 2) 烧结温度为 800 ℃、保温时间为 0.5 h 的条件下制备的粉体颗粒呈现棒状,棒长约 150~200 nm,直径约 30~50 nm。
- 3) 通过改变烧结温度可以控制晶体的生长,制备适合不同实际应用、不同晶粒尺寸的磁性纳米粉体。

REFERENCES

- [1] Pullar R C, Bhattacharya A K. Crystallisation of hexagonal M-ferrites from a stoichiometric sol-gel precursor, without formation of the α -BaFe₂O₄ intermediate phase[J]. Materials Letters, 2002, 57(3): 537–542.
- [2] Mali A, Ataie A. Structural characterization of nano-crystalline $BaFe_{12}O_{19} \ powders \ synthesized \ by \ sol-gel \ combustion \ route[J].$ Scripta Materialia, 2005, 53(9): 1065–1070.
- [3] Zhang H J, Wu M Z, Yao X, Zhang L Y. Complex permittivity, permeability, and microwave absorption of barium ferrite by citrate sol-gel process[J]. Rare Metals, 2003, 22(2): 125–130.
- [4] 曾爱香, 周琼花, 周 艺. 钡铁氧体超细粉末的制备[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2006, 3(2): 86-90.

 ZENG Ai-xiang, ZHOU Qiong-hua, ZHOU Yi. Preparation of ultra fine BaFe₁₂O₁₉ powder[J]. Journal of Changsha University of Science and Technology (Natural Science), 2006, 3(2): 86-90.
- [5] Mishra D, Anand S, Panda R K, Das R P. Studies on characterization, microstructures and magnetic properties of nano-size barium hexa-ferrite prepared through a hydrothermal precipitation-calcination route[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 86(1): 132–136.
- [6] Kojima H. Fundamental properties of hexagonal ferrites with magnetoplumbite structure, ferromagnetic materials[M]. Netherlands: North-Holland, 1982: 305–391.
- [7] Braun P B. The crystal structures of a new group of ferromagnetic compounds[J]. Philips Res Rep, 1957, 12: 491–548.
- [8] Hong Y K, Jung H S. New barium ferrite particles: Spherical

- shape[J]. Journal of Applied Physics, 1999, 85(8): 5549-5551.
- [9] Kaneko Y, Iyi N, Kurashima K, Matsumoto T, Fujita T, Kitamura K. Hexagonal-structured polysiloxane material prepared by sol-gel reaction of aminoalkyltrialkoxysilane without using surfactants[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(18): 3417–3423.
- [10] 刘先松,都有为. M 型永磁铁氧体的现状与进展[J].磁性材料及器件,2001,32(1):27-32.

 LIU Xian-song, DU You-wei. Present states and recent advances in M-type ferrites[J]. Journal of Magnetic Materials and Devices, 2004, 16(18): 3417-3423.
- [11] 周克省, 王 达, 尹荔松, 孔德明, 黄可龙. La_{0.8}Sr_{0.2}-Mn_{1-y}Fe_yO₃ 微波电磁特性与损耗机制[J]. 中国有色金属学报, 2006, 6(5): 753-757.

 ZHOU Ke-sheng, WANG Da, YIN Li-shong, KONG De-ming, HUANG Ke-long. Electromagnetic properties and loss mechanism of La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-y}Fe_yO₃ in microwave band[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 6(5): 753-757.
- [12] Wang J, Wu Y, Zhu Y, Wang P Q. Formation of rod-shaped BaFe₁₂O₁₉ nanoparticles with well magnetic properties[J]. Materials Letters, 2007, 61(7): 1522–1525.
- [13] Qiu J, Gu M. Crystal structure and magnetic properties of barium ferrite synthesized using GSPC and HEBM[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 415(1/2): 209–212.
- [14] SUN Chang, SUN Kang-ning. Preparation and microwave absorption properties of Ce-substituted lithium ferrite[J]. Solid State Communications, 2007, 141(5): 258–261.
- [15] 王艳丽, 黄 英, 闫 梨, 黄 飞. 两种凝胶-溶胶前驱体制备钡铁氧体的研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2006, 29(3): 37-41.

- WANG Yan-li, HUANG Ying, YAN Li, HUANG Fei. Barium ferrite prepared with two kinds of sol-gel precursor[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2006, 29(3): 37–41.
- [16] 张晏清, 张 雄. 钡铁氧体的颗粒粒径与吸波性能研究[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2006, 34(2): 225-228.

 ZHANG Yan-qing, ZHANG Xiong. Effect of particle size on microwave absorption property of barium ferrite[J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2006, 34(2): 225-228.
- [17] 甘治平, 官建国. 化学自组装法制备钡铁氧体亚微空心球[J]. 物理化学学报, 2006, 22(2): 189-192.
 GAN Zhi-ping, GUAN Jian-guo. Chemical self-assembly route to fabricate hollow barium ferrite submicrospheres[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2006, 22(2): 189-192.
- [18] 黄 英, 王琦洁, 王广东, 黄 飞, 熊 佳. 制备工艺对纳米 钡铁氧体生成过程的影响[J]. 西北工业大学学报, 2005, 23(2): 193-196.

 HUANG Ying, WANG Qi-jie, WANG Guang-dong, HUANG Fei, XIONG Jia. A better preparation process on formation of BaFe₁₂O₁₉ nanoparticles[J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 2005, 23(2): 193-196.
- [19] 卓长平, 张 雄. 纳米级钡铁氧体的原子力显微镜分析及微波性能的研究[J]. 分析测试学报, 2005, 24(3): 14-17.

 ZHUO Chang-ping, ZHANG Xiong. Atomic force microscopic analysis and microwave properties of nano-scale M-type barium hexaferrite[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2005, 24(3): 14-17
- [20] Zhong W, Ding W, Zhang N, Du Y, Yan Q, Hong J. Key step in synthesis of ultrafine BaFe₁₂O₁₉ by sol-gel technique[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1997, 168(1/2): 196-202.

 (编辑 李向群)