

锌锰镍铁氧体纳米粉体的制备与磁性

仇海珍, 李良超, 徐 烽, 刘 徽, 王育萍

(浙江师范大学 化学系 浙江省固体表面反应化学重点实验室, 金华 321004)

摘 要: 采用化学共沉淀法制备锌锰镍铁氧体纳米粉体, 用 X 射线衍射仪(XRD)、红外光谱仪(FT-IR)、透射电镜(TEM)和振动样品磁强计(VSM)等表征产物的结构、形貌和磁性能。结果表明: 锌锰镍铁氧体的饱和磁化强度随着镍的相对含量(x)的增加呈现先缓慢增大($x=0\sim 0.2$)后急剧减小($x=0.2\sim 0.3$)然后再增大($x=0.3\sim 0.4$)的变化规律, 这说明纳米铁氧体的磁性与其微观结构、颗粒尺寸、晶界和结构缺陷等因素有关。

关键词: 锌锰镍铁氧体; 共沉淀法; 纳米粒子; 饱和磁化强度

中图分类号: TB 3; TQ 31

文献标识码: A

Preparation and structure analysis of Mn-Zn-Ni ferrites nano-powder

QIU Hai-zhen, LI Liang-chao, XU Feng, LIU Hui, WANG Yu-ping

(Zhejiang Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surface, Department of Chemistry,
Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

Abstract: The nano-sized Mn-Zn-Ni ferrites were prepared by co-precipitation method. The structures and ferromagnetic property of ferrite powders and nanocomposites were characterized by means of powder X-ray diffractometry, transmitted electron microscope, and vibrating sample magnetometer techniques, respectively. The results show that the magnetization of the Mn-Zn-Ni ferrites decreases in the beginning, then increases, and again decreases sharply with the increase of relative Ni content, which indicates that there are some factors giving the effect on the magnetic such as the microstructure, the grain size, crystal boundary and so on.

Key words: Mn-Zn-Ni ferrites; co-precipitation method; nano-sized particles; saturation magnetization

具有尖晶石结构的锌锰铁氧体是一类在工业上应用广泛的软磁材料, 因其具有高磁导率、低矫顽力和低功率损耗等性能, 被用来制造高频变压器、感应器、记录磁头和噪声滤波器等^[1]。近年来, 由于纳米科学的迅速发展以及纳米材料的特异性能, 促进了纳米铁氧体的制备技术的发展, 各种新方法以及新理论都应用于铁氧体纳米材料的制备及性能研究^[2-6]。铁氧体纳米材料的制备一般采用湿化学的方法, 如共沉淀法、水热法、溶胶-凝胶法、微乳液法和超临界法等^[7-13]。已有较多文献报道了固定组成的锰锌或镍锌铁氧体纳

米材料的制备和磁性能^[14-15], 而对于不同组成的锌锰镍铁氧体($\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.4-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$)纳米材料的磁性能与其组成的关系的研究并不多见。因此, 研究锌锰镍铁氧体纳米粉体的磁性能与其组成的关系及其影响因素, 对于设计和制备具有不同用途的锰锌铁氧体纳米材料具有重要的指导意义。本文作者采用共沉淀法制备了不同组成的锌锰镍铁氧体($\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.4-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$)磁性纳米粉体, 测定了样品在外加磁场下的磁滞回线, 讨论了样品的组成、微观结构、颗粒尺寸、晶界和结构缺陷等因素对其饱和磁化强度的影响。

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(Y405038); 浙江省科技计划重点资助项目(2006C21080)

收稿日期: 2007-09-26; **修订日期:** 2008-01-03

通讯作者: 李良超, 教授; 电话: 0579-82282384; E-mail: sky52@zjnu.cn

1 实验

1.1 实验试剂

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 氢氧化钠等都是分析纯试剂, 所有药品均购于上海国药集团。

1.2 样品的制备

按 $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.4-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 的化学计量比准确称取适量的各种金属离子的硝酸盐和硫酸盐, 加入适量的蒸馏水在不断搅拌下使反应物完全溶解, 并在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下滴加 3 mol/L 的氢氧化钠溶液(过量5%), 调节溶液的pH值10~11, 待溶液中出现大量棕黄色沉淀时停止滴加氢氧化钠, 将温度升至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 不断搅拌约2 h, 用蒸馏水多次洗涤浊液并以磁铁分离至上层清液呈中性。 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 保温12 h 得到不同Ni、Mn含量的 $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.4-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$)铁氧体粉末。

1.3 样品的表征和性能测试

利用Philips-Pw 3040/60 型X射线衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.154\ 05\text{ nm}$), 扫描速率 $4\text{ }^\circ/\text{min}$, 对 $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.4-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末样品进行物相及结构分析。用Nicolet Nexus 670 傅立叶红外光谱仪, KBr压片法记录样品的FT-IR谱。用JEOL-2010电子透射显微镜(TEM)观察样品的形貌, 用Lakeshore 7404振动样品磁强计(VSM)测定样品在室温下的磁性能。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析

图1所示为不同Ni、Mn含量的锌锰镍铁氧体 $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.4-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 的X射线衍射谱。从图中可以看出, 5个样品的主要衍射峰出现在 $30^\circ\sim 65^\circ$ 之间, 其衍射峰与标准谱图(JCPDS 52-0278, 镍铁氧体和 JCPDS 74-2400, 锰铁氧体)的相一致, 证明所有的样品均为单一的尖晶石相结构。从图谱中还可以获悉随着镍含量的增加, 峰的强度是先增大后减小, 当 $x=0.2$ 时, 衍射峰的强度最大; 但半峰宽呈现出先减小后增大的变化趋势, 说明随着镍取代量的增加, 晶粒尺寸先增大而后逐渐减小。有文献报道^[16], 对于一个特定的体系, 颗粒的磁性与粒

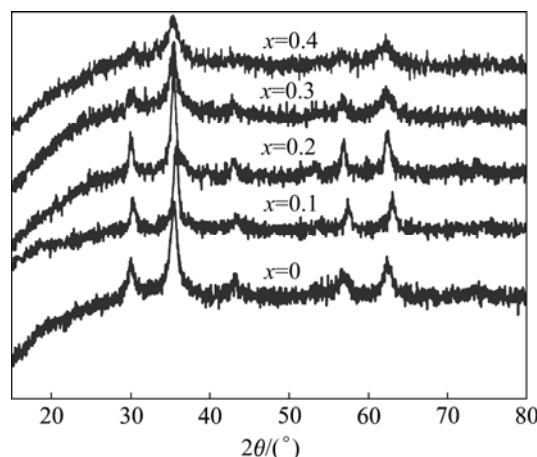


图1 $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.4-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的XRD谱

Fig.1 XRD patterns for $\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ (from $a=0$ in step of 0.10 to $e=0.40$)

径成正比。在本实验中, 5个样品的制备条件是相同的, 晶粒尺寸的变化趋势与样品的磁性变化(如图4所示)基本一致。

2.2 样品的FT-IR分析

在图2所示的 $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体的红外光谱中, $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰可归结为吸附水的特征峰; 位于 615 cm^{-1} (ν_1)和 436 cm^{-1} (ν_2)附近的吸收峰是尖晶石型铁氧体中八面体位和四面体位的特征伸缩振动^[17]; 说明本实验的共沉淀法能得到尖晶石型的铁氧体纳米粉末。

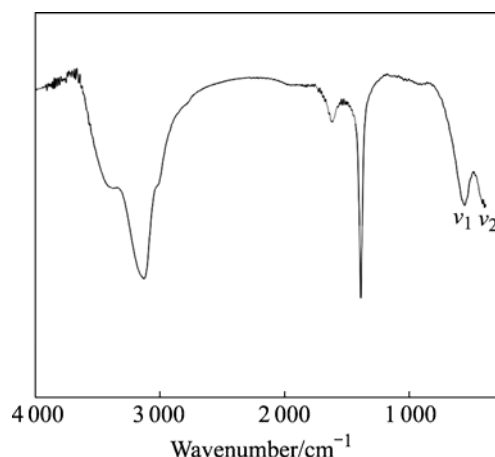


图2 $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的红外光谱

Fig.2 FT-IR spectra of $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$

2.3 样品的TEM分析

图3所示为代表性产物 $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的TEM像。

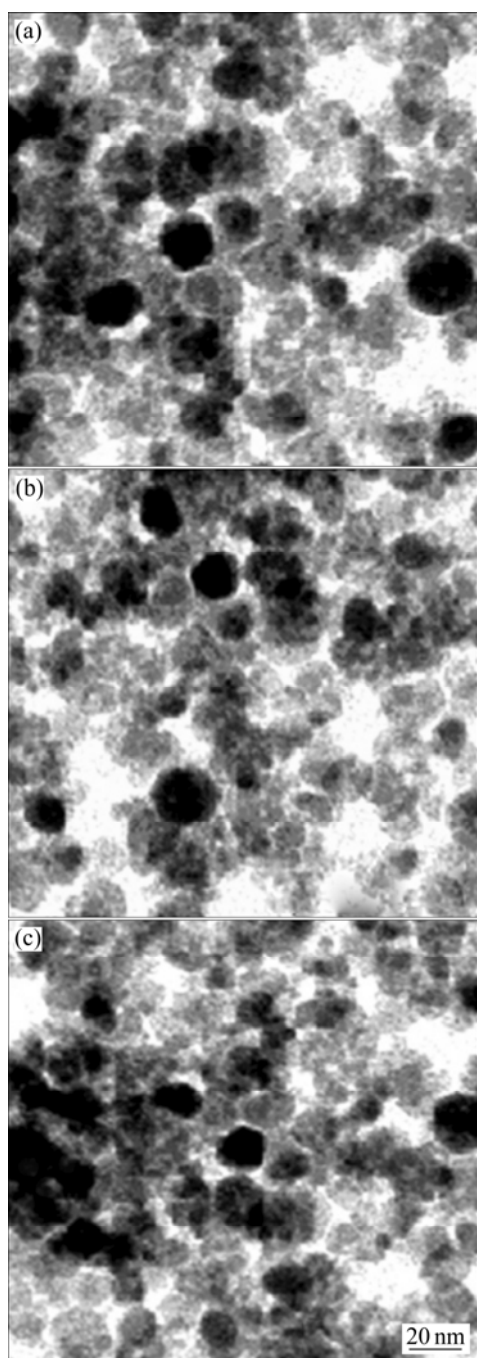


图3 $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的TEM像

Fig.3 TEM images of $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (a), $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (b) and $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (c)

从图上可以看出用共沉淀法制备的锌锰镍铁氧体均具有较小的晶粒尺寸,粒子的分布比较均匀,粒子的平均直径小于15 nm,且为球形粒子。从图中还可以发现,随着样品中 Mn^{2+} 含量的降低,粒子的平均粒径减小,表明 Mn^{2+} 促进晶粒长大的作用,这与XRD的结果相吻合。此外,还可以观察到样品的晶粒之间有一定程度

的团聚,这主要是由于纳米粒子之间的软团聚及其颗粒间的磁性相互作用所致^[13]。

2.4 样品的饱和磁化强度

图4所示为锰锌镍铁氧体($\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.4-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$)的磁滞回线,样品的饱和磁化强度随外加磁场的变化如图5所示。

从图4和5可以看出,随着样品中镍含量 x 的增加,其饱和磁化强度基本上呈现出先缓慢增大后减小,而后再增大的变化趋势(图5),且纯 NiZn 铁氧体的饱和磁化强度比纯 MnZn 的小得多;除 $x=0.2$ 和 $x=0.4$ 的样品外,其他3个样品在外加磁场强度相同时,饱和磁化强度随着镍相对含量 x 的增加而减小,这与BUENO等^[18]和SINGH等^[19]的研究结果是一致的。

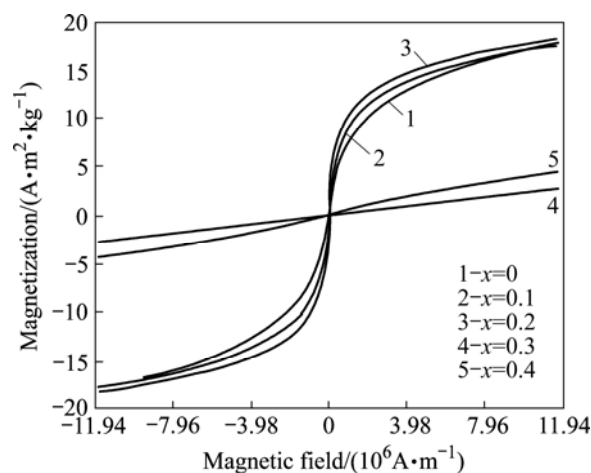


图4 $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.4-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的磁滞回线

Fig.4 Hysteresis loops of $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.4-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (from $a=0$ in step of 0.10 to 0.40)

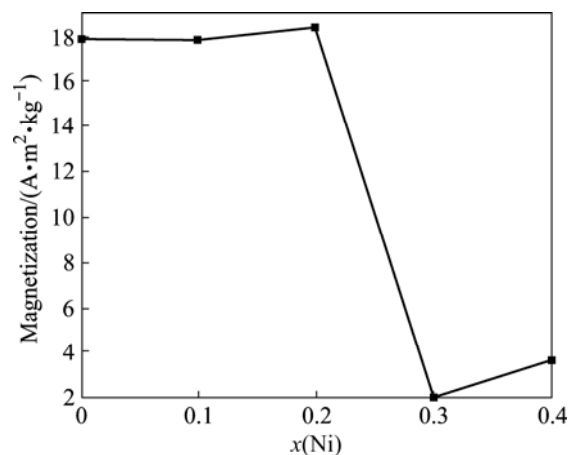


图5 $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.4-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的饱和磁化强度随Ni含量的变化

Fig.5 Magnetization as function of Ni content for $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.4-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

当 Ni^{2+} 取代 Mn^{2+} 时,由于 Ni^{2+} 占据B位的能力比 Fe^{3+} 的强,迫使B位的少量 Fe^{3+} 进入A位^[20], Mn^{2+} 的磁矩和 Fe^{3+} 的相当(3 d^5 的饱和磁矩都为 $5\mu_B$),而大于 Ni^{2+} 的磁矩(3 d^8 的饱和磁矩为 $2\mu_B$),当 Ni^{2+} 的含量较低($x = 0.1$)时,A位的磁矩矢量和几乎不变,而B位由于 Ni^{2+} 的进入而使 Fe^{3+} 的数目减少,且 Fe^{3+} 在同一方向的自旋平行受到影响,超交换相互作用减弱,这两种因素都会使B亚晶格的饱和磁矩减小^[21],由于A、B位的反磁耦合,使得单元锌锰镍铁氧体的分子饱和磁矩减弱,块体的磁性减小。当 Ni^{2+} 的含量 x 增大到一定值($x = 0.2$)时,铁氧体的磁性达到最大值(18.262 emu/g),这可能是由于随着 Mn^{2+} 被取代,进入B位的 Ni^{2+} 增多,同时由于发生 $\text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+} = \text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ 反应^[20]的概率增加,B位的 Mn^{3+} 也随之增加,晶体的磁晶各向异性增强,导致B亚晶格的饱和磁矩增加^[21];另一方面,随着B位 Mn^{3+} 的增加,增强了B位的p-d超交换作用,同时B位的 Fe^{3+} 之间的非平行自旋减少^[21],也使B亚晶格的饱和磁矩增加,这些因素的共同作用使样品的磁性在 $x = 0.2$ 时达到最大。当 Ni^{2+} 的含量进一步增加($x = 0.3$)时,A位的 Fe^{3+} 增多, Mn^{2+} 减少, $\text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+} = \text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ 的概率减小,B位上仅有少量的 Mn^{3+} ,而 Fe^{3+} 随 Ni^{2+} 的增加而逐渐减少,从而使B位的饱和磁矩急剧减弱;另一方面,由于B位上 Mn^{3+} 的减少,晶体的磁晶各向异性减弱会导致磁性的降低;此外, Mn^{2+} 有利于加速晶粒长大和增大晶粒密度的作用^[22],从XRD谱中可以看出,当镍的含量增加到 $x \geq 0.3$ 时,衍射峰的强度减弱,宽度增加,粒径减小;又由于 MnO 的密度(5.37 g/cm³)小于 NiO 的密度(6.72 g/cm³)^[23],样品的气孔率随着 Mn^{2+} 含量的减少而增加^[18];上述因素的共同作用会使样品的磁性急剧减弱,达到最小值(2.6881 emu/g)。而当 Ni^{2+} 含量增大至 $x = 0.4$, Mn^{2+} 或 Mn^{3+} 全部被 Ni^{2+} 取代,样品的磁性比 $x = 0.30$ 的样品略大,但比纯 MnZn 铁氧体的磁性小的多。这是因为 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 之间没有价态上的变化,体系变得比较简单, Ni^{2+} 取代B位的 Fe^{3+} ,能形成比较有序的尖晶石结构,但由于A、B位之间的反磁耦合增强,故其磁性远小于其他样品($x = 0 \sim 0.2$);同时 NiZn 铁氧体的结构有序,其气孔率大大减少,故其磁性反而比 $x = 0.30$ 的取代样品大一些。事实上,磁感应是铁氧体所表现出的外部性质,而物质的微观结构、颗粒尺寸、晶界和结构缺陷以及独特的多孔性也是影响其磁性大小的因素^[24]。

3 结论

1) 用化学共沉淀法制备了镍取代锰锌铁氧体样品 $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.4-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$),该反应条件温和,不需高温烧结。

2) 锌锰镍铁氧体样品是具有尖晶石结构的球型纳米粒子,其平均尺寸小于15 nm,粒子之间存在一定的团聚。

3) 锌锰镍铁氧体的饱和磁化强度随着镍的相对含量 x 的增加呈现先缓慢增大后急剧减小而后再增大的变化规律,说明样品的磁性与其微观结构、颗粒尺寸、晶界和结构缺陷及孔隙率等因素有关。

REFERENCES

- [1] NAGAMATSU J, NAKAGAWA N, MURANKA T, ZENITANI Y, AKIMITSU J. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride[J]. *Nature*, 2001, 410: 63–64.
- [2] JIANG J, LI L C, XU F, XIE Y L. Preparation and magnetic properties of Zn-Cu-Cr-Sm ferrite via a rheological phase reaction method[J]. *Mater Sci Eng B*, 2007, 137(1/3): 166–169.
- [3] JIANG J, LI L C, XU F. Structural analysis and magnetic properties of Gd-doped Li-Ni ferrites prepared by the rheological phase method[J]. *Journal of Rare Earths*, 2007, 25(1): 79–83.
- [4] ZHOU X C, JIANG J, LI L C, XU F. Preparation and magnetic properties of La-substituted Zn-Cu-Cr ferrites via a rheological phase reaction method[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 314(1): 7–10.
- [5] 李良超, 蒋 静, 周享春. MCr_2O_4 ($M = \text{Co}, \text{Zn}$) 纳米晶的合成及磁性研究[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(10): 1761–1764. LI Liang-chao, JIANG Jing, ZHOU Xiang-chun. Synthesis and magnetic properties of MCr_2O_4 ($M = \text{Cr}, \text{Zn}$) nanocrystalline[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(10): 1761–1764.
- [6] 徐 烽, 李良超, 蒋 静, 谢云龙. $\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cr}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{1.5-x}\text{O}_4$ 铁氧体纳米粉晶的制备及磁性[J]. *化学学报*, 2007, 65(9): 816–820. XU Feng, LI Liang-Chao, JIANG Jing, XIE Yun-long. Synthesis of nanocrystalline ferrites $\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cr}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{1.5-x}\text{O}_4$ and its magnetic properties[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007, 65(9): 816–820.
- [7] SUWALKA O, SHARMA R K, SEBASTIAN V, LAKSHMI N, VENUGOPALAN K. A study of nanosized Ni substituted Co-Zn ferrite prepared by coprecipitation[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J]. 2007, 313(1): 198–203.
- [8] BUČKO M M, HABERKO K. Hydrothermal synthesis of nickel

- ferrite powders, their properties and sintering[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27(2/3): 723–727.
- [9] ZAHEDI S, DAUD A R, HASHIM M. A comparative study of nickel-zinc ferrites by sol-gel route and solid-state reaction[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 106(2/3): 452–456.
- [10] ZHAO D, WU X, GUAN H, HAN E. Study on supercritical hydrothermal synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2007, 42(2): 226–233.
- [11] VIDAL-VIDAL J, RIVAS J, LÓPEZ-QUINTELA M A. Synthesis of monodisperse maghemite nanoparticles by the microemulsion method[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 288(1/3): 44–51.
- [12] 桑商斌, 黄可龙, 古映莹. 水热法制备的锌锰铁氧体纳米晶的离子分布、缺陷与磁性能[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(4): 1041–1045.
- SANG Shang-bin, HUANG Ke-long, GU Ying-ying. Ion distribution, defects and magnetic property of ZnMn ferrite nanoparticles prepared by hydrothermal method[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(4): 1041–1045.
- [13] 孙 昌, 孙 康. M 型钡铁氧体纳米粉体的溶胶-凝胶制备与结晶特性[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(7): 1172–1176.
- SUN Chang, SUN Kang-ning. Preparation and crystalline properties of M-type barium ferrite nanopowder by sol-gel process[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(7): 1172–1176.
- [14] REZLESCU F, SACHELARIÉ L, POPA PD, REZLESCU N. Effect of substitution of divalent ions on the electrical and magnetic properties of Ni-Zn-Me ferrites[J]. *IEEE Trans Magn*, 2000, 36(6): 3962–3967.
- [15] DIONNE G F, WEST R G. Magnetic and dielectric properties of the spinel ferrite system $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}$ [J]. *Appl Phys*, 1987, 61(8): 3868–3870.
- [16] PARVATHEESWARA RAO B, CATUNB O, CHO W S, KIM C O, KIM C G. Synthesis and characterization of mixed ferrite nanoparticles[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, 2007, 310(2): e812–e814.
- [17] 蒋 静, 李良超, 徐 烽, 颜 冲. 聚苯胺-LiNi 铁氧体复合纳米微粒的原位合成及其键合机制[J]. *化学学报*, 2007, 65(1): 53–58.
- JING Jing, LI Liang-chao, XU Feng, YAN Chong. In situ synthesis of polyaniline-LiNi ferrite nanocomposite and its bonding mechanism[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007, 65(1): 53–58.
- [18] BUENO A R, GREGORI M L, NÓBREGA M C S. Effect of Mn substitution on the microstructure and magnetic properties of $\text{Ni}_{0.50-x}\text{Zn}_{0.50-x}\text{Mn}_{2x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite prepared by the citrate-nitrate precursor method[J]. *Mater Chem Phys*, 2007, 105(2/3): 229–233.
- [19] SINGH A K, SINGH A K, GOEL T C, MENDIRATTA R G. High performance Ni-substituted Mn-Zn ferrites processed by soft chemical technique[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, 28(2/3): 276–280.
- [20] SINGH A K, VERMA A, THAKUR O P, CHANDRA PRAKASH, GOEL T C, MENDIRATTA R G. Electrical and magnetic properties of Mn-Ni-Zn ferrites processed by citrate precursor method[J]. *Materials Letters*, 2003, 57(5/6): 1040–1044.
- [21] SINGH A K, GOEL T C, MENDIRATTA R G. Magnetic properties of Mn-substituted Ni-Zn ferrites[J]. *J Appl Phys*, 2002, 92(7): 3872–3876.
- [22] YAN M F, JOHNSON D W. Impurity-induced exaggerated grain growth in Mn-Zn ferrites[J]. *J Am Ceram Soc*, 1978, 61(7/8): 342–349.
- [23] LIDE D R. CRC handbook of chemistry and physics[M]. 76th ed. FL: Boca Raton CRC Press Inc, 1995: 8–47.
- [24] LIN I N, MISHRA R, THOMAS G. Interaction of magnetic walls with microstructural features in spinel ferrites[J]. *IEEE Trans Magn*, 1984, 20(1): 134–139.

(编辑 陈爱华)