

强磁场对锰锌铁氧体前驱体纳米颗粒形貌的影响^①

钟云波, 李志华, 任忠鸣, 邓 康, 徐匡迪

(上海大学 材料科学与工程学院, 上海市现代冶金与材料制备重点实验室, 上海 200072)

摘 要: 在共沉淀制备非铁磁性锰锌铁氧体前驱体纳米颗粒的过程中, 分别施加零磁场、弱磁场 (0.1~0.7 T) 和强磁场 (10 T), 探讨磁场对非铁磁性锰锌铁氧体前驱体纳米颗粒形貌的影响规律。结果表明, 当磁感应强度超过某一临界值时, 非铁磁性纳米颗粒由球形颗粒向链状颗粒, 然后向棒状或者纤维状颗粒转变。在 10 T 的强磁场下, 纳米颗粒长径比很大的纤维状, 能谱分析结果表明, 纤维状颗粒主要为复合铁氧体, 而非单一的沉淀产物。随着反应温度增加、溶液滴加时间延长将使纤维直径降低。

关键词: 强磁场; 非铁磁性纳米颗粒; 形貌; 共沉淀

中图分类号: O 64 TF 111

文献标识码: A

Effect of high static magnetic field on shape of MnZn ferrite nano-precursor particles

ZHONG Yun-bo, LI Zhi-hua, REN Zhong-ming, DENG Kang, XU Kuang-di

(Shanghai Enhanced Laboratory of Modern Metallurgy and Material Processing

School of Materials Science and Engineering, Shanghai University 200072, China)

Abstract The preparations of non-magnetism nano-precursor particles of MnZn ferrite were carried out in the zero magnetic field, weak magnetic field and high static magnetic field respectively, and the effect of the magnetic field on the shape of the nano-particles was discussed. The results show that there is a critical magnetic flux density (MFD), above which the shape of the nano-particles changes from spheric to chain-like, then to fibre-like. In the magnetic field with MFD equaling to 10 T, the nano-particles have the shape of fibre with high ratio between length and diameter, and the composition of the fibre is mainly ferrite compound, not single oxide, which was judged from analysis results by energy spectrum. The diameter of the fibre decreases when the reaction temperature is increased or the adding time of reagent solution is prolonged.

Key words high static magnetic field; non-magnetism nano-particles; shape; co-precipitation

纳米磁性材料由于其优异的磁性能而得到广泛的关注。纳米材料的性能与其制备过程密切相关, 因此人们开发了多种制备纳米材料的方法, 如水热法、共沉淀法、溶胶凝胶法、高能球磨、蒸发沉积等^[1-5]。采用上述方法, 可以获得不同粒径和不同晶化程度的纳米颗粒或者前驱体, 但是, 在上述方法中, 获得的纳米颗粒往往呈球形, 对于某些特殊

应用 (如磁记录等) 中, 往往需要制备出非球形的具有形状各向异性甚至晶体各向异性的纳米颗粒, 从而使最终的材料性能更加优异^[6-7]。陈俊明等^[8-9]曾采用 0~0.4 T 的磁场, 对一步法制备纳米铁磁性 $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 的过程展开了研究, 发现弱磁场对强磁性物质 $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 的形核产生重要影响, 从而提出一种采用外场影响纳米颗粒形貌的思路。但由于针对体

① 基金项目: 全国优秀博士学位论文作者基金资助项目 (200235); 国家自然科学基金资助项目 (50404018); 上海市科委纳米专项基金资助项目 (0252nm048)

收稿日期: 2004-07-15 修订日期: 2004-10-14

作者简介: 钟云波 (1971-), 男, 副研究员, 博士。

通讯作者: 钟云波, 副研究员; 电话: 021-56336048 传真: 021-56331102 E-mail: yunbo@263.net

系为强磁性物质,而对非铁磁性物质,弱磁场的影响甚微,因此该方法具有一定的局限性。

近年来,随着科学技术的发展,超导磁体的制备进入商业化,维持超导磁体的运行费用也大大降低,使得开展超导强磁场下的材料制备研究成为可能。在利用超导技术产生的强磁场中(6 T以上),非铁磁性物质也显示出显著的磁化力作用,非铁磁性物质如木头、水滴、塑料、铝、铋等可以在强磁场中悬浮^[10~12],这表明磁化力已达到与重力场相当的程度。强磁场还可使金属凝固中的非铁磁相长成纤维状^[13~14],因此利用这种极强的磁化力来影响材料的制备正成为目前国际上研究的热点领域^[15~17]。本文作者对目前广泛被采用的共沉淀法制备锰锌铁氧体前驱体的过程展开研究,试图利用超导磁场极强的磁化力,来影响共沉淀法制备非铁磁性锰锌铁氧体前驱体纳米颗粒的制备过程,探讨磁化力对非铁磁性纳米颗粒形核及形貌的影响规律。

1 实验

尽管锰锌铁氧体为软磁材料,但采用共沉淀法制备的锰锌铁氧体前驱体为氢氧化物和碳酸盐的复合物,均为非铁磁性材料,因此具有一定的代表性(为便于描述,下文仍称为MnZn铁氧体)。实验采用分析纯的硝酸铁、硝酸锰、硝酸锌试剂按一定比例用蒸馏水配成0.1 mol/L的混合离子溶液,以碳酸氢氨溶液为缓冲液,以氨水调整溶液的pH值,将混合离子溶液和氨水同时滴加到缓冲溶液中,采

用精密控温仪控制溶液的温度,采用雷磁pH值计(精确度 $pH = 0.01$)检测溶液的pH值,通过调整氨水的滴加速率来控制溶液的pH值稳定在7~8之间。当混合离子溶液全部加入到缓冲液中后,继续搅拌一段时间,然后将溶液倾出,过滤,将沉淀低温(100 ℃, 48 h)烘干。采用高分辨扫描电镜分析粉末的形貌和尺寸,采用能谱分析粉末的成分。试验装置如图1所示。为了对比,本文作者进行了强磁场(10 T)、弱磁场(0.1~0.7 T)和零磁场条件下的共沉淀实验。

2 结果与讨论

2.1 无磁场条件下的纳米颗粒形貌

无磁场条件下共沉淀法制备的MnZn铁氧体形貌如图2所示。由图2可以看出,在无磁场条件下,采用共沉淀法制备的MnZn铁氧体的颗粒形貌呈球形,大部分纳米粒径在100 nm左右。由于没有添加分散剂,颗粒团聚的现象较为严重。

2.2 强磁场(10 T)下的纳米颗粒形貌

采用图1所示装置,在10 T超导强磁场下采用共沉淀法制备的MnZn铁氧体纳米颗粒形貌如图3所示。由图3可见,在10 T超导强磁场中,由于强磁场极强的磁化能作用,导致纳米颗粒长成纤维状或者短棒状;纳米纤维或者短棒状的长度约为微米级,有的甚至达到数微米,而绝大部分纤维直径约为50 nm甚至更小,长径比达到十倍甚至数十倍以上。

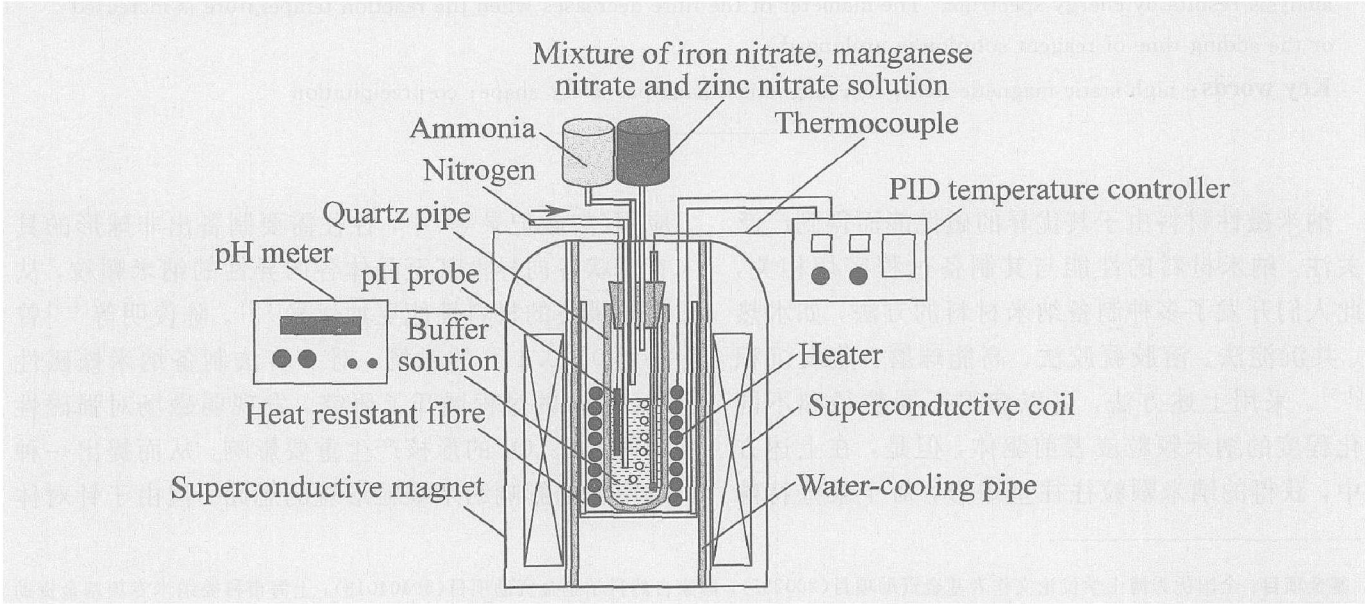


图 1 超导强磁场下共沉淀法制备纳米颗粒装置

Fig 1 Equipment for preparation of nano-particle by co-precipitation way in superconductive magnetic field

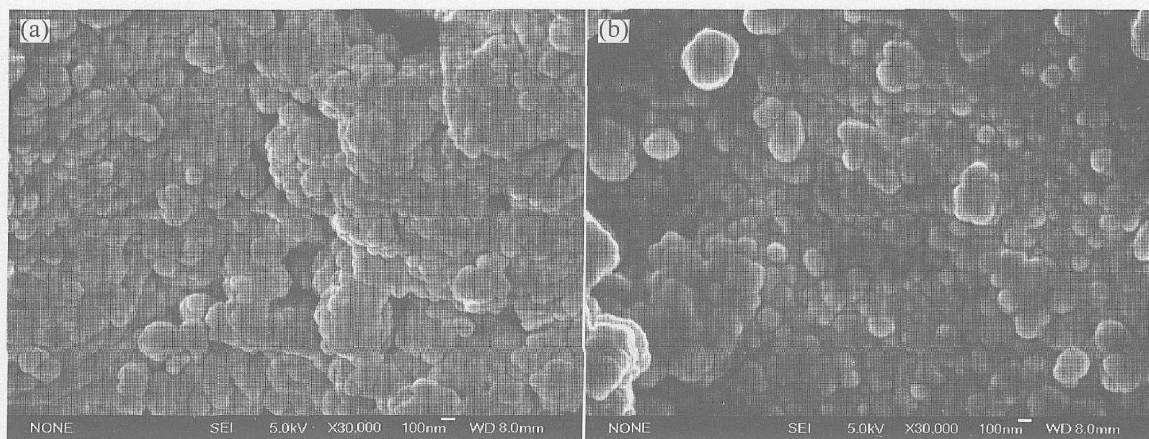


图 2 无磁场条件下共沉淀法制备纳米颗粒的形貌

Fig 2 Shapes of nano-particles by co-precipitation way without magnetic field

$B = 0\text{ T}$, $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, adding time of reactant solution is 1 h, $\text{pH} = 7\sim 8$

式中 σ 为晶体-溶液界面能, V 为体积, k 为波耳兹曼常数, T 为绝对温度, c 为溶液实际浓度, c^* 为平衡时饱和浓度。

从式 (1) 可以看出, 随着温度的升高, 晶粒的临界形核尺寸降低。这可以解释为, 随着温度降低, 溶液离子的活性降低, 共沉淀反应时, 后续的纳米颗粒在原有的纳米纤维上形核长大, 导致纤维直径变粗; 而温度升高时, 溶液中离子运动剧烈, 导致纤维长大的时间减少, 形成更多的纤维, 导致纤维直径变细。

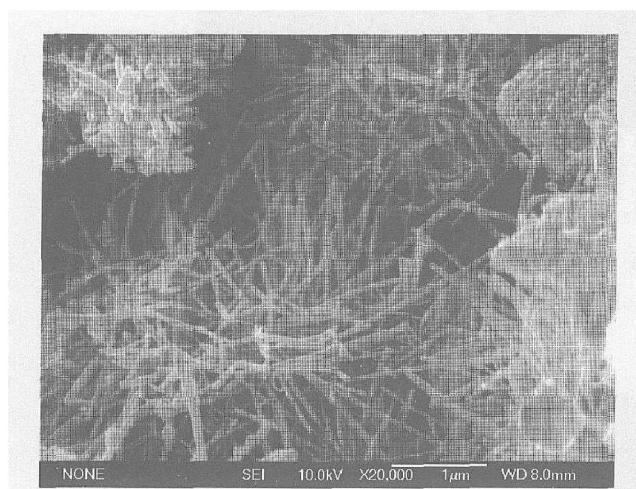


图 3 10 T 强磁场中纳米颗粒的形貌

Fig 3 Shape of nano-particles by co-precipitation way with 10 Tesla magnetic field

$B = 10\text{ T}$, $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, adding time of reactant solution is 6 h, $\text{pH} = 7\sim 8$

2.3 强磁场 (10 T) 下共沉淀反应温度对纳米颗粒形貌的影响

为考察强磁场下各工艺参数对纳米颗粒形貌的影响, 本文作者还研究了 10 T 强磁场下温度、溶液滴加时间以及磁感应强度等对纳米颗粒形貌的影响。反应温度对颗粒形貌的影响如图 4 所示。

由图 4 及图 3 可以看出, 随着反应温度的降低, 纳米纤维的直径有变粗的趋势。溶液中析出新相的临界尺寸 r_p 可以按吉布斯-汤姆逊公式得出:

$$r_p = \frac{2\sigma V}{kT \ln \frac{c}{c^*}} \quad (1)$$

2.4 超强磁场下加液时间对 MnZn 铁氧体纳米颗粒形貌的影响

图 5 所示为超强磁场下溶液滴加时间对 MnZn 铁氧体纳米颗粒形貌的影响。由图 5 和图 4 (b) 可见, 随着加液时间的延长, 纳米纤维的直径则逐渐减小。显然, 这是由于随着溶液加液时间的延长, 加入缓冲液和反应液中的混合粒子有充分的时间反应完全, 后续加入的混合离子重新形核长大成纤维, 同样导致纤维直径变细。

2.5 弱磁场下磁感应强度对 MnZn 铁氧体纳米颗粒形貌的影响

弱磁场由电磁铁装置产生, 其磁感应强度可在 0~0.7 T 范围内随意可调。在弱磁场中制备的纳米颗粒形貌如图 6 所示。

由图 6 可以看出, 在弱磁场下, 随着磁感应强度的增加, 颗粒粒径有变大的趋势, 而当达到 0.6

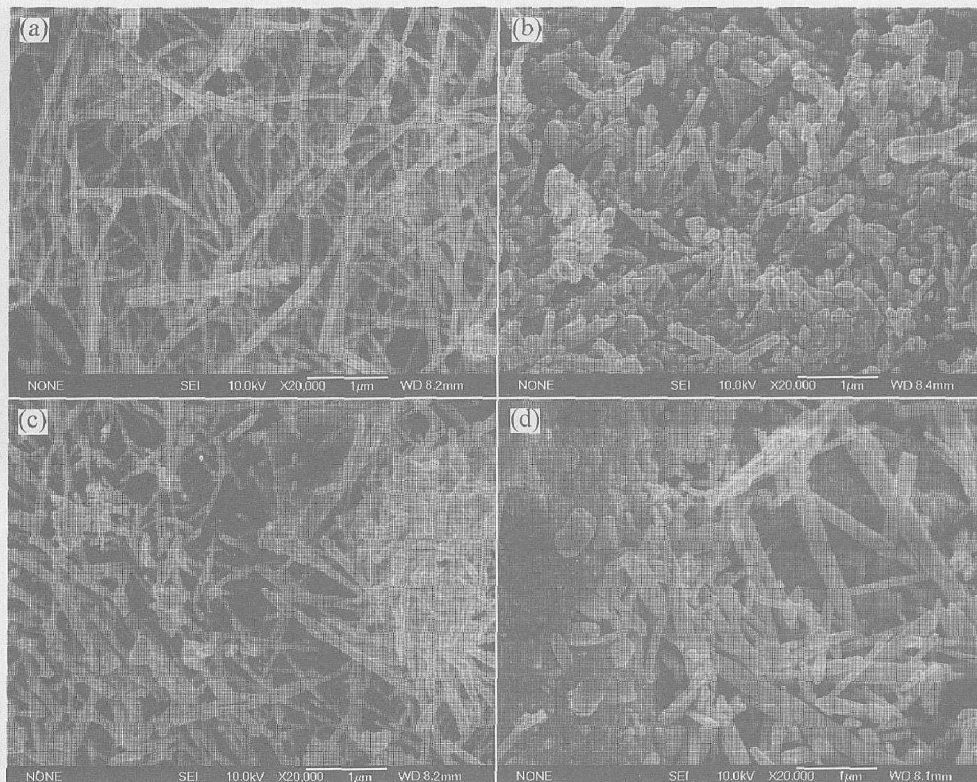


图 4 强磁场下反应温度对 MnZn 铁氧体纳米颗粒形貌的影响

Fig 4 Effects of temperature on shapes of nano MnZn ferrite prepared in high static magnetic field
 $(B = 10 \text{ T}, \text{ adding time of reactant solution is } 6 \text{ h}, \text{ pH} = 7 \sim 8)$
 (a) $-70 \text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $-60 \text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $-50 \text{ }^{\circ}\text{C}$; (d) $-40 \text{ }^{\circ}\text{C}$

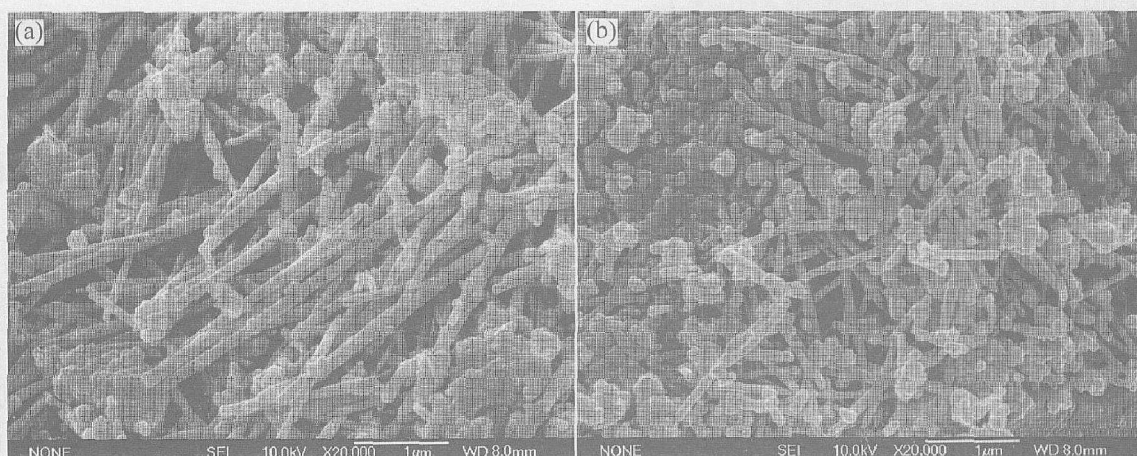


图 5 超强磁场下溶液滴加时间对 MnZn 铁氧体纳米颗粒形貌的影响

Fig 5 Effects of adding time of reactant solution on shapes of nano MnZn ferrite prepared in high static magnetic field
 $(B = 10 \text{ T}, t = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}, \text{ pH} = 7 \sim 8)$
 (a) -2 h ; (c) -10 h

T 时, 纳米颗粒呈现网格状结构, 单个纳米颗粒已呈现出短棒状形貌, 并呈现出明显的聚合的趋势。

2.6 强磁场中共沉淀法制备的 MnZn 铁氧体纳米颗粒的成分

采用高分辨扫描电镜的能谱仪对在 10 T 的超强磁场中共沉淀反应获得的纤维状锰锌铁氧体纳米颗粒成分进行了分析, 结果如图 7 和表 1 所示。

能谱分析表明, 针状纤维主要为锰铁氧体, 而

图 6 磁感应强度对 MnZn 铁氧体纳米颗粒形貌的影响

Fig 6 Effects of magnetic flux density on shape of nano MnZn ferrite prepared in low magnetic field

($t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, adding time of reactant solution is 1 h, $\text{pH} = 7\sim 8$)

(a) $-B = 0.3\text{ T}$; (b) $-B = 0.5\text{ T}$; (c) $-B = 0.6\text{ T}$; (d) $-B = 0.7\text{ T}$

表 1 强磁场下制备的锰锌铁氧体的成分

Table 1 Composition of nano MnZn ferrite prepared in high static magnetic field

Element	Mass fraction /%	Mole fraction /%
O	36.59	66.78
Mn	33.35	17.72
Fe	27.15	14.19
Zn	2.91	1.30
Total	100.00	99.99

锌铁氧体的成分较少，这比常规的锰锌铁氧体中的锌含量 (6% ~ 7%) 要低 50% 以上，其中的原因有待进一步的研究。

3 超强磁场下纳米颗粒形核机理

上述采用共沉淀法制备的一般是纳米锰锌铁氧体的前驱体粉末，这些前驱体一般为非铁磁性相，这与陈俊明等^[8]在 0.4 T 磁场下探讨的强磁性

图 7 强磁场下制备的锰锌铁氧体的能谱分析

Fig 7 Energy spectrum analysis on nano MnZn ferrite prepared in high static magnetic field

(a) —Electron image; (b) —Energy spectrum

