

文章编号: 1004-0609(2004)11-1901-05

NiFe₂O₄/SiO₂ 纳米复合体的制备及其磁性能^①

黄祥卉, 陈振华

(湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 通过溶胶-凝胶法将 NiFe₂O₄ 纳米颗粒分散于 SiO₂ 基体中, 制得 NiFe₂O₄/SiO₂ 纳米复合体。利用 XRD, DSC, TEM 和 VSM 对合成的 (NiFe₂O₄)_wSiO_{2(1-w)} (5% ≤ *w* ≤ 55%) 纳米复合体进行了表征。研究结果显示: *w* < 15% 的纳米复合体均以非晶态存在, 在 15% ≤ *w* ≤ 50% 的范围内, 随着 *w* 的增加, NiFe₂O₄ 的晶粒尺寸从 2 nm 增长到 25 nm, *w* 进一步增加则会导致材料中 NiFe₂O₄ 晶粒尺寸减小。所制备的 NiFe₂O₄/SiO₂ 纳米复合体的饱和磁场强度随晶粒尺寸增加而增加, 变化范围为 3.7~11.0 A·m²·kg⁻¹; 矫顽力值最大可以达到 2.49 × 10⁴ A·m⁻¹, 是纯 NiFe₂O₄ 大块材料矫顽力值的 4 倍以上。

关键词: 纳米复合体; 溶胶凝胶法; 镍铁氧体; 二氧化硅基; 磁性能

中图分类号: TQ 174.75

文献标识码: A

Synthesis and magnetic properties of nickel ferrite on silica nanocomposites

HUANG Xiang-hui, CHEN Zhen-hua

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Nanocomposites with nickel ferrite nanoparticles uniformly dispersed in silica matrix were successfully synthesized by sol-gel process. The obtained (NiFe₂O₄)_wSiO_{2(1-w)} (5% ≤ *w* ≤ 55%) samples were investigated by X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), transmission electron microscope (TEM) and vibration sample magnetometer (VSM). The results show that as *w* ≤ 15%, the materials have an amorphous character, at the range of 15% ≤ *w* ≤ 50%, the crystalline sizes increase ranging from 2nm to 25nm with increasing *w*, while at higher concentrations, a decrease in the crystalline sizes is observed. *M_s* increases with the crystalline size, ranging in 3.7~11.0 A·m²·kg⁻¹ and coercivity can be as high as 2.49 × 10⁴ A·m⁻¹, which is more than four times higher than the coercivity of bulk nickel ferrite.

Key words: nanocomposites; sol-gel method; NiFe₂O₄; SiO₂ matrix; magnetic properties

磁性纳米材料在高频磁记录、催化剂^[1]、磁光设备、磁流体、超顺磁体以及电磁波吸波材料等领域得到了广泛应用。人们已经通过多种方法制备了磁性纳米材料。磁性纳米材料的性能受其颗粒尺寸大小及分布的影响极大, 通过将磁性纳米颗粒分散在某种基体中制成磁性纳米复合材料可有效防止纳米颗粒间的相互团聚, 有效控制其颗粒尺寸^[2-5]。磁性纳米复合材料已经被广泛研究, 其原因在于它

们不仅对物理和化学的基础研究有着重要的贡献, 而且提供了广阔的应用前景。磁性颗粒镶嵌在非磁性绝缘氧化物基体中将导致一些奇异的物理和化学特征, 如大幅度提高样品的矫顽力、Faraday 旋转、磁光 Kerr 效应、电阻率及催化作用。磁性纳米复合材料显示出丰富的物理和化学特征, 这些奇异的物理和化学特征来源于材料独特的纳米结构、晶粒尺寸效应等^[6]。

① 收稿日期: 2004-03-16; 修订日期: 2004-09-12

作者简介: 黄祥卉(1979-), 女, 博士研究生。

通讯作者: 陈振华, 教授, 博士; 电话: 0731-8821648; E-mail: huangxiangh@hotmail.com

采用溅射、蒸发、球磨以及湿化学法等可以获得磁性纳米复合材料。其中,溶胶-凝胶法由于工艺简单,所制粉料纯度高,且粉料分子尺度均匀,容易保持化学成分的精确配比,在磁性纳米复合材料的制备中获得了广泛的应用^[3]。到目前为止,该方法常被用来制备金属基或 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 基纳米复合材料^[4-7],但在铁氧体等其它磁性材料基纳米复合材料的制备上应用较少。

尖晶石型铁氧体不仅具有优良的磁谱特性和气敏性,而且在 CO_2 分解成碳、费托合成、苯酚的羟基化以及烃类的氧化脱氢等反应中,均表现出良好的催化性能^[8,9]。因此,有关尖晶石型铁氧体的合成与性能一直是广泛研究的课题^[10]。本文作者通过溶胶-凝胶法成功制备了 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合体,借助 DSC, XRD, TEM 和 VSM 等分析测试手段对材料的合成、结构及磁性能进行了研究,并讨论了前驱物浓度对最终产物中磁性颗粒晶粒尺寸及磁性能的影响。

1 实验

实验中所用试剂主要包括正硅酸乙酯 (TEOS)、无水乙醇 (EtOH)、 HNO_3 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,以上试剂皆为分析纯。将 TEOS 溶于无水乙醇中制得溶液 A,以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料,按摩尔比 $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 1/2$ 将原料溶于蒸馏水中,混合均匀后得到棕褐色透亮溶液 B,将溶液 B 缓慢滴加到利用磁力搅拌器不断搅拌的溶液 A 中,再滴加少量 HNO_3 。控制最后混合液中 TEOS/EtOH/ H_2O 的摩尔比值为 1:4:8,并调节 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的加入量,以获得组成为 $(\text{NiFe}_2\text{O}_4)_w\text{SiO}_{2(1-w)}$ (w 为最终产物中 NiFe_2O_4 的理想质量百分含量, $5\% \leq w \leq 55\%$) 的复合材料。将所获溶胶在室温下静置数天直到湿凝胶产生,然后将所获湿凝胶置于烘箱中在 60°C 下干燥 24 h、 110°C 下干燥 48 h。再将干燥所得干凝胶放于马弗炉中分别在 200、400、800、900 $^\circ\text{C}$ 下热处理 2 h。

利用德国 NETZSCH 公司 404PC 型差热-失重分析仪检测凝胶热处理过程中的物理化学变化,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,以空气为载气。用日本 H-800 透射电子显微镜分析材料的微观结构。使用 TM-VSM2050HGC(日本玉川制作所)振动样品磁场计对样品磁性能进行分析,使用 Y-500 型 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$) 鉴定不同热处理温度下材料的析晶行为

以及进行半定量分析,并根据 Scherrer 公式,从 XRD 衍射峰(311)的展宽,可估计尖晶石相的晶粒大小。

2 结果与讨论

2.1 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合体的制备

对 $w = 35\%$ 的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合体的湿凝胶进行了 DSC 分析,结果如图 1 所示。试样在 $64 \sim 156^\circ\text{C}$ 附近有一个低温吸热峰,对应于 SiO_2 网络结构的完成^[11], 400°C 附近的放热峰是由残留有机物的燃烧引起。Ennas 等^[3]的研究指出,在这个温度点上所发生的有机物的燃烧促进了 SiO_2 基体中铁氧体晶粒的形成与生长。

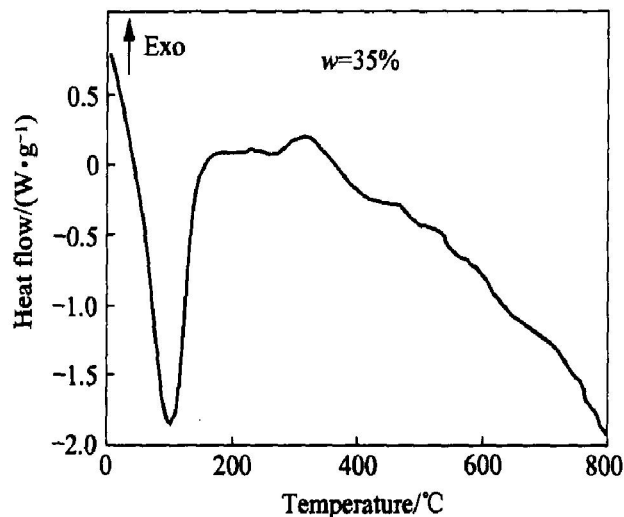


图 1 干凝胶的 DSC 分谱
Fig. 1 DSC pattern of xerogel

为了对试样在 DSC 对应各个温度点及其在更高温度下发生的变化进行研究,对 $w = 35\%$ 的复合体经 110°C 干燥后所获干凝胶,以及分别经 200、400、800、900 $^\circ\text{C}$ 热处理后的干凝胶进行了 X 衍射分析,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,在所有的温度点下,样品的 X 射线衍射谱在 $2\theta \approx 25^\circ$ 附近都出现了宽的弥散峰,与非晶 SiO_2 相对应。干凝胶以及经 200°C 热处理后的试样均为非晶态, 400°C 热处理后试样所对应的衍射图中开始有极其微弱的 NiFe_2O_4 特征峰出现,表明此时 SiO_2 基体中已生成少量的 NiFe_2O_4 团簇^[12]。当热处理温度到达 800°C 时,从衍射峰上看 NiFe_2O_4 已结晶完整,随着热处理温度进一步升高到 900°C ,衍射图谱不再有大的变化,只是对应于 NiFe_2O_4 的特征峰衍射强度进一步加强,衍射峰也越尖锐。

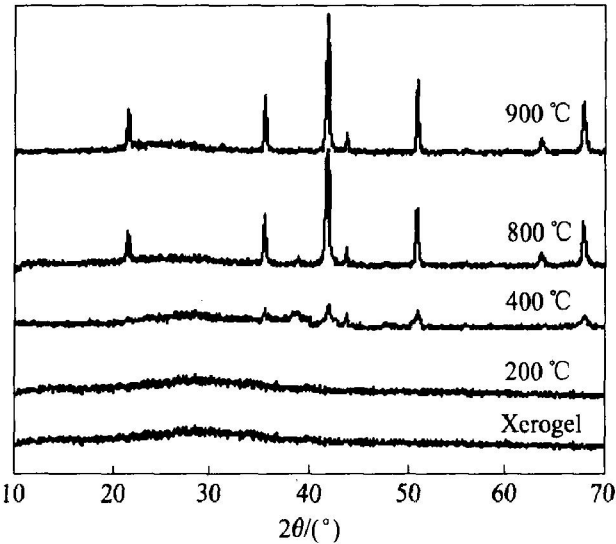


图 2 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料干凝胶及不同温度热处理后试样的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ xerogel nanocomposites and heat-treated at different temperatures

2.2 NiFe_2O_4 含量对最终产物中磁性颗粒尺寸及磁性能的影响

图 3 给出了当 w 取值不同时经 800 °C 热处理后 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合体的 X 射线衍射谱。在 $2\theta \approx 25^\circ$ 附近, 谱线都出现了与非晶 SiO_2 相对应的宽弥散峰。 $w = 5\%$ 的复合体的衍射图谱显示材料此时为非晶态。对 $15\% \leq w \leq 55\%$ 的试样, 随着 w 值的增加, NiFe_2O_4 特征峰的强度略有增加。对 $15\% \leq w \leq 50\%$ 的试样, 特征峰的半高宽随着 w 值的增加而变窄, 显示随着 w 值的增加, $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料中 NiFe_2O_4 的平均晶粒尺寸增加。而当 $w > 50\%$ 后, 特征峰有宽化的倾向, 说明此时 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合体中 NiFe_2O_4 的平均晶粒尺寸减小。利用 Scherrer 公式从 XRD 衍射峰 (311) 的展宽所估算的 NiFe_2O_4 的平均晶粒大小, 结果如表 1 所示。对 $15\% \leq w \leq 50\%$ 的试样, NiFe_2O_4 的平均晶粒尺寸从 2 nm ($w = 15\%$) 上升到最大值 25 nm ($w = 50\%$), 当 w 继续增大时, 平均晶粒尺寸却开始减小。这是因为前驱体浓度的增加, 导致基体孔洞中磁性颗粒成核位置增多, 从而产生更多小颗粒尺寸磁性颗粒的缘故^[13]。

图 4 所示是经 110 °C 干燥后所获复合材料干凝胶 ($w = 50\%$) 经 800 °C 热处理后所获复合体的透射电镜照片及其相应的选区电子衍射图谱。由图 4(a) 可以看出, 由于 SiO_2 凝胶骨架的限制, 纳米 NiFe_2O_4 颗粒较均匀地分散在 SiO_2 凝胶的网络中,

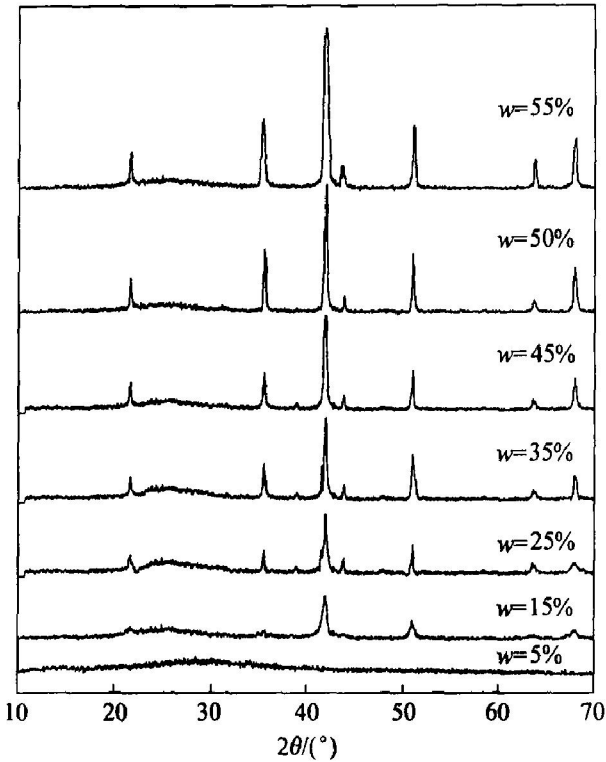


图 3 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns for $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites

表 1 800 °C 热处理后 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合体中 NiFe_2O_4 的晶粒尺寸及各磁学参数

Table 1 Crystalline size and magnetic parameters of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites heat-treated at 800 °C				
Sample	$w / \%$	$D_{\text{RX}}(311) / \text{nm}$	$M_s^* / (\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$	$H_c^* / (\text{A} \cdot \text{m}^{-1})$
A	15	2	3.7	1.75×10^4
B	25	4.9	4.4	2.49×10^4
C	35	9.0	5.6	1.99×10^4
D	45	14.1	8.7	1.79×10^4
E	50	25.0	11.0	1.50×10^4
F	55	13.3	9.2	1.67×10^4

* ——Values at room temperature

颗粒与颗粒之间较为独立。由图谱衍射环数据所计算得到的 d_{hkl} 与 NiFe_2O_4 材料衍射图谱中 (111), (311), (400), (440) 面的 d_{hkl} 吻合较好, 由此证明了镶嵌在 SiO_2 凝胶网络中的为多晶结构的 NiFe_2O_4 纳米颗粒。

w 取不同值时 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合体在室温下所获的 $M-H$ 曲线图如图 5 所示。根据图 5 所计算出的复合体的饱和磁场强度值和矫顽力的值也列在表 1 中。与晶粒尺寸变化趋势相一致的是, 饱和磁场强度在 $w = 15\%$ 时为 $3.7 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 在 $w = 50\%$ 左右达到其最大值 $11 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 随着

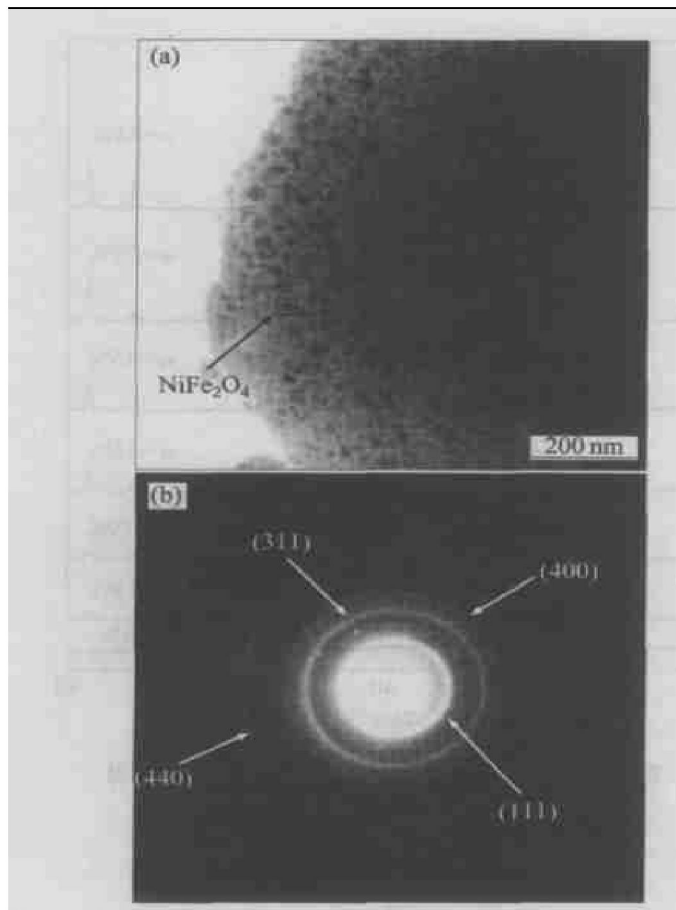


图 4 在 800 °C 热处理后 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料 ($w = 50\%$) 的透射电镜照片 (a) 和相应的选区电子衍射谱 (b)

Fig. 4 TEM image of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ after heat-treatment at 800 °C (a) and corresponding SAED pattern (b)

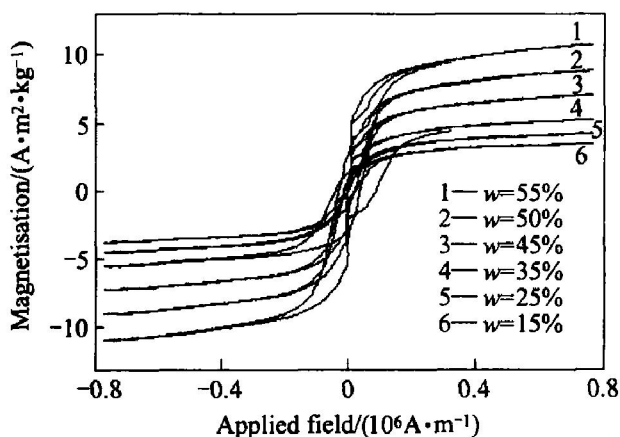


图 5 室温下 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合体的 $M-H$ 曲线

Fig. 5 Magnetization curves at room temperature for $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites

w 的进一步增加, 饱和磁场强度减小。

值得注意的是, 在所有情况下所获得的饱和磁场强度值都比 NiFe_2O_4 块材的饱和磁场强度值 ($52.9 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) 要小^[14]。纳米 NiFe_2O_4 的饱和磁场

强度值较 NiFe_2O_4 的大块材料的饱和磁场强度值有大幅度的降低, 在 Morrison 等^[15], Yoshiaki 等^[16], Chen 等^[17] 的研究中均有过报道, 在纳米 CoFe_2O_4 的研究中也有过类似的报道^[18]。饱和磁场强度值减少的原因主要是由纳米颗粒相对块材所发生的结构变形所引起的。在铁氧体晶格中, 最近邻的 A 位和 B 位上的金属离子被离子半径较大的非磁性离子隔开, 金属离子的电子只能通过中间的阳离子发生间接交换作用。这种间接交换作用的结果是使 $A-A$, $B-B$ 间的离子磁矩平行排列而 $A-B$ 间的磁矩反平行排列, A 、 B 位上的磁矩不等是导致铁氧体亚铁磁性产生的原因。可以根据各种铁氧体晶格 A 、 B 位上金属离子的分布和各种磁性离子的磁矩数来大致计算各种铁氧体分子的饱和磁矩。 NiFe_2O_4 的饱和磁矩是总的八面体金属离子 (B) 磁矩和总的四面体金属离子 (A) 磁矩之差, B 位 (八面体) 的磁矩一般具有最大值^[19]。纳米颗粒分子磁矩偏小的原因在于纳米颗粒的比表面积很大, 大部分金属离子分布于结构变形的颗粒表面, 而在颗粒表面的离子之间的离子键的键长和键角与大块材料相比都发生了变化, 因此引起材料分子磁矩的减小, 除此之外, 纳米颗粒与块材相比, 金属离子在 A 、 B 位分布的变化也是导致材料分子磁矩减小的原因^[20, 21]。

除饱和磁场强度外, 其它的一些磁学参数也随 w 的改变而发生了变化。从表 1 中我们可以看到, 矫顽力随着 w 的改变发生了较明显的变化。在 $25\% \leq w \leq 50\%$ 的范围内, 矫顽力的值随 w 值的增加而逐渐减小, 矫顽力最大值可达 $2.49 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$, 是纯 NiFe_2O_4 大块材料矫顽力值的 4 倍以上。

3 结论

1) 通过溶胶-凝胶法可成功将 NiFe_2O_4 纳米颗粒分散于 SiO_2 基体中而制得 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合体。

2) $w < 15\%$ 的纳米复合体以非晶态存在, 在 $15\% \leq w \leq 50\%$ 的范围内, 随着 w 的增加, NiFe_2O_4 的晶粒尺寸会从 2 nm 增长到 25 nm, 但 w 进一步增加则会导致材料中 NiFe_2O_4 晶粒尺寸减小。

3) 所制备的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合体的饱和磁场强度随晶粒尺寸增加而增加, 变化范围为 $3.7 \sim 11 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。其矫顽力的值最大可达

$2.49 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$, 是纯 NiFe_2O_4 块材矫顽力值的 4 倍以上。

REFERENCES

- [1] 李新军, 李芳柏, 古国榜, 等. 磁性纳米光催化剂的制备及其光催化性能[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(6): 971-976.
LI Xin-jun, LI Fang-bai, GU Guo-bang, et al. Preparation of nanometer-sized magnetic photocatalysts and their photocatalytic activity and properties [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(6): 971-976.
- [2] Jiang Z S, Ji J T, Jin G J, et al. On the Faraday rotation in Fe/SiO_2 granular films [J]. J Magn Magn Mater, 1995, 140-144: 469-470.
- [3] Ennas G, Casula M F, Piccaluga G, et al. Iron and iron oxide on silica nanocomposites prepared by the sol-gel method [J]. J Mater Res, 2002, 17(3): 590-596.
- [4] Tartaj P, Teresita G, Carlos J. Magnetic behavior of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocrystals dispersed in colloidal silica particles [J]. J Phys Chem B, 2003, 107(1): 20-24.
- [5] Polloni R, Scremin B F, Calvelli P, et al. Metal nanoparticles-silica composites: Z-scan determination of non-linear refractive index [J]. J Non-cryst Solids, 2003, 322(1-3): 300-305.
- [6] Mazaleyrat F, Varga L K. Ferromagnetic nanocomposites [J]. J Magn Magn Mater, 2000, 215-216: 253-259.
- [7] Castaneda S P, Martinez J R, Ruiz F. Synthesis of Fe_2O_3 species embedded in a silica xerogel matrix: a comparative study [J]. J Sol-Gel Sci Techn, 2002, 25(1): 29-36.
- [8] 张 淳, 熊春荣, 隆仲华, 等. 铁酸镁在苯酚-过氧化氢羟基化反应中的催化性能[J]. 催化学报, 2000, 21(4): 372-374.
ZHANG Chun, XIONG Chun-rong, LONG Zhong-hua, et al. Catalytic performance of magnesium ferrite for hydroxylation of phenol with hydrogen peroxide [J]. Chin J Catal, 2000, 21(4): 372-374.
- [9] 李新勇, 李树本, 吕功煊. 纳米尺寸铁酸锌半导体催化剂的表征及催化性能研究[J]. 分子催化, 1996, 10(3): 187-193.
LI Xin-yong, LI Shu-ben, LYU Gong-xuan. Characterization of nanometer-size ZnFe_2O_4 semiconductor catalyst and their catalytic activity study [J]. J Molecular Catal, 1996, 10(3): 187-193.
- [10] 张春雷, 李 爽, 余加祐. 铁酸盐 MFe_2O_4 的氢气还原热失重分析和氧缺位铁酸盐 $\text{MFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 的制备条件[J]. 无机化学学报, 1999, 15(2): 211-217.
ZHANG Chun-lei, LI Shuang, YU Ji-ye, et al. Thermogravimetric analysis of ferrite MFe_2O_4 with hydrogen reduction and preparation condition of oxygen-deficient $\text{MFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ [J]. Chin J Inorg Chem, 1999, 15(2): 211-217.
- [11] Edesia M B D S, Ana P G, Nelcy D S, et al. The effect of thermal treatment on the properties of sol-gel copper-silica catalysts [J]. Appl Surf Sci, 2001, 183(3-4): 216-222.
- [12] Kodama R H, Berkowitz A E, McNiff E J, et al. Surface spin disorder in NiFe_2O_4 nanoparticles [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(2): 394-397.
- [13] Monte F P, Morales M, Levy D. Formation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ isolated nanoparticles in a silica matrix [J]. Langmuir, 1997, 13(14): 3627-3634.
- [14] LI Guang-she, LI Li-ping, Smith R L Jr, et al. Characterization of the dispersion process for NiFe_2O_4 nanocrystals in a silica matrix with infrared spectroscopy and electron paramagnetic resonance [J]. J Mol Struct, 2001, 560(1-3): 87-93.
- [15] Morrison A H, Haneda K H. Magnetic structure of small NiFe_2O_4 particles [J]. J Appl Phys, 1981, 52(3): 2496-2498.
- [16] Yoshiaki K, Kazuhiro I, Hisayuki S. Magnetic properties of nanosize NiFe_2O_4 particles synthesized by pulsed wire discharge [J]. Thin Solid Films, 2002, 407(1-2): 109-113.
- [17] CHEN Dong-huang, HE Xin-rong. Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method [J]. Mater Res Bull, 2001, 36(7-8): 1369-1377.
- [18] Haneda K, Morrish A H. Noncollinear magnetic structure of CoFe_2O_4 small particles [J]. J Appl Phys, 1988, 63(8): 4258-4260.
- [19] 周志刚. 铁氧体磁性材料[M]. 北京: 科学出版社, 1981. 89-90.
ZHOU Zhi-gang. Magnetic Material of Ferrite [M]. Beijing: Science Press, 1981. 89-90.
- [20] Rajendran M, Pullar R C, Bhattacharya A K. Magnetic properties of nanocrystalline CoFe_2O_4 powders prepared at room temperature: variation with crystallite size [J]. J Magn Magn Mater, 2001, 232(1-2): 71-83.
- [21] Caizer C, Stefanescu M. Nanocrystalline size effect on σ_s and H_c in nanoparticle assemblies [J]. Physica B, 2003, 327(1): 129-134.

(编辑 龙怀中)