

文章编号: 1004-0609(2003)04-1041-05

# 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<sup>①</sup>

桑商斌, 黄可龙, 古映莹

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

**摘 要:** 采用 XPS 及氧化还原滴定等手段确定了一种锌锰铁氧体纳米晶的离子分布式。采用 XRD 测定的样品晶格常数( $a_{\text{测}} = 0.8431 \text{ nm}$ )与通过理论计算的结果( $a = 0.8393 \text{ nm}$ )十分接近。样品在 350、450 和 700 °C 经过 4 h 热处理后, 离子分布数相应发生了变化: 阳离子空位数  $e$  在 350 °C 时达到最大值 0.055 20; 晶格常数  $a$  随晶体阳离子空位数  $e$  的增加而增大, 当  $e$  大于 0.05 时, 晶格常数  $a$  的增加变缓。热处理温度不同, 样品比饱和磁化强度  $\sigma_m$  相应改变, 在 350 °C 有最小值  $58.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 。理论计算与实验结果表明, 样品的比饱和磁化强度  $\sigma_m$  与晶体中阳离子空位数  $e$  和次晶格上各价态的离子分布方式有关。

**关键词:** 锌锰铁氧体纳米晶; 离子分布; 缺陷; 磁性能

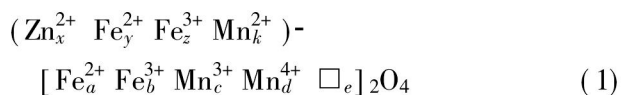
**中图分类号:** TM 27

**文献标识码:** A

结构功能材料设计的前提是首先确定材料的微观结构, 特别是原子在空间的排列方式。尖晶石型铁氧体里各种阳离子的分布由它们占据 A 或 B 位的优先趋势的相对程度所决定, 这一相对程度可以由下列序列表达<sup>[1]</sup>:  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^{+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , 从前到后, 占 B 位的趋势逐渐增强, 占 A 位的趋势逐渐减弱。

金属离子占据 A、B 位置的趋势是各种因素综合的结果, 一般认为与以下 4 个因素有关: 离子键能; 离子半径; 共价键的空间配位性; 晶体场对 d 电子的能级和空间分布的影响。锰锌铁氧体尖晶石结构中, 各种离子有如下分布规则<sup>[2~6]</sup>:

$\text{Zn}^{2+}$  只在 A 位出现,  $\text{Fe}^{2+}$  优先占据 B 位,  $\text{Fe}^{2+}$  亦可出现在 A 位,  $\text{Mn}^{2+}$  只在 A 位出现,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  只在 B 位出现,  $\text{Fe}^{3+}$  则对 A 和 B 位无选择性, 由于离子氧化或还原造成晶格上出现的空位仅在 B 位上出现。因此, 所制备的锰锌铁氧体纳米晶具有如下离子分布式:



式中  $x, y, z, k, a, b, c, d, e$  均为相应离子数及 B 位上金属阳离子空位数。

在以前的研究中<sup>[8~10]</sup>, 作者通过改进的水热方法制备出了均匀的锰锌铁氧体纳米晶, 并从热力学角度论述了水热晶化过程成核、生长与体系自由能的变化关系, 运用相变理论考察晶核成核与生长的动力学行为。本文中作者将研究离子分布方式及样品在不同温度下热处理后的离子分布方式、磁性能的变化情况。

## 1 实验方法

有关制备锌锰铁氧体的详细步骤参见文献[8, 9], 这里简略叙述如下: 将锌锰铁氧体各组分按摩尔比  $n(\text{Zn}^{2+}) : n(\text{Mn}^{2+}) : n(\text{Fe}^{2+}) = 0.135 : 1 : 0.119 : 6$  于 500 mL 烧杯中配置溶液 400 mL, 加入 10 g  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 然后加热、搅拌, 同时滴加 2 mol/L 的 NaOH 溶液, 调节 pH 值至 10~10.5, 煮沸, 静置分层后, 移去部分上清液, 其余全部移入 150 mL 反应釜中 (以上所用试剂皆为分析纯)。在设定的反应条件下进行水热反应。反应完成后, 冷却, 用布氏漏斗抽滤, 然后分别用纯水和酒精洗涤 7~8 次, 在 80~100 °C 干燥 1~2 h。

样品分别在 350、450 和 700 °C 进行 4 h 热处理, 然后用日本理学 D/max-rA 型 X 射线衍射仪 (XRD) 确定产物晶型及测定晶格常数  $a$ ; 用 VBH-

① 收稿日期: 2002-11-12; 修订日期: 2002-12-25

作者简介: 桑商斌 (1969-), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 桑商斌, 博士; 电话: 0731-8836618, 013873120519; E-mail: ss.ssb@263.net

55 型振动样品磁强计 (VSM) 测定比饱和磁化强度  $\sigma_m$ ; 用重铬酸钾 ( $K_2Cr_2O_7$ ) 标准溶液滴定  $Fe^{2+}$  的氧化还原滴定法测定高价锰离子还原成  $Mn^{2+}$  的得电子摩尔数, 具体方法是: 称取 0.501 7 g 试样, 加入 100 mL 硫磷混酸 (700 mL  $H_2O$  + 150 mL  $H_2SO_4$  + 150 mL  $H_3PO_4$ ), 25.00 mL 0.103 2 mol/L 的硫酸亚铁铵标准溶液, 稍加热, 搅拌至试样完全溶解, 冷却至室温, 加入 2 滴二苯胺磺酸钠指示剂 (0.5% 水溶液), 用 0.016 67 mol/L 重铬酸钾 ( $K_2Cr_2O_7$ ) 标准溶液滴定溶液中的  $Fe^{2+}$ , 所消耗的重铬酸钾标准溶液体积记为  $V$ 。根据下式计算试样中高价 Mn 离子的得电子数:

$$\frac{W}{M}(2c + 4d - y - 2a) = [V_0c(Fe) - 6Vc(K_2Cr_2O_7)] \times 10^{-3} \quad (2)$$

式中  $W$ —试样质量, g;  $M$ —试样的摩尔质量, g/mol,  $V_0$ —硫酸亚铁铵标准溶液的体积, mL;  $V$ —消耗的重铬酸钾标准溶液体积, mL。

各种价态的锰离子含量之比由 X 光电子能谱 (XPS) (VG ESCA - LAB MK - II 型) 测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 锰铁氧体纳米晶离子分布式的确定

根据尖晶石型晶体中离子的分布规则, A 位离子分布数之和为 1, B 位离子分布数之和为 2, 正负离子电荷总数应相等。因此有

$$2x + 2y + 3z + 2k + 4a + 6b + 6c + 8d = 8,$$

$$x + y + z + k = 1,$$

$$a + b + c + d + e = 1$$

产物物料配比为  $n(Zn^{2+}) : n(Mn^{2+/3+/4+}) : n(Fe^{2+/3+}) = 0.135 : 0.119 : 0.510$ 。由 0.529 4 : 0.468 6 : 2。

各种离子分布数的确定需要引入参数  $m$ , 其物理意义是: 由于次晶格 B 位上阳离子空位的存在, 而导致各次晶格上离子分布总数的减少,  $0 < m \leq 1$ 。这里假设各种离子的减少程度是相同的, 那么有

$$m = \frac{n}{N}$$

式中  $n$  表示实际晶体中的金属阳离子总数,  $N$  表示理想晶体中的金属阳离子总数。

所以锰铁氧体晶体中  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+/3+/4+}$  和  $Fe^{2+/3+}$  的离子分布数分别为 0.529 4 $m$ , 0.468 6 $m$  和 2 $m$ , 即

$$x = 0.529 4m, k + 2c + 2d = 0.468 6m,$$

$$y + z + 2a + 2b = 2m$$

各种价态的锰离子含量之比由 X 光电子能谱 (XPS) 测定, 其结果为

$$n(Mn^{2+}) : n(Mn^{3+}) : n(Mn^{4+}) = k : 2c : 2d = 39.23 : 23.54 : 37.23$$

因此,  $k = 0.183 8m$ ,  $c = 0.055 15m$ ,  $d = 0.087 23m$ 。

令 A 位  $Fe^{2+}$  离子的分布数为  $y$ , 所求离子分布式可以写为

$$(Zn_{0.529 4m}^{2+} Fe_y^{2+} Fe_{1-0.713 2m-y}^{3+} Mn_{0.183 8m}^{2+})^{-} [Fe_{1/2(8.455 1m-8-y)}^{2+} Fe_{1/2(y-5.741 9m+7)}^{3+} Mn_{0.055 15m}^{3+} Mn_{0.087 23m}^{4+} \square_{1.5(1-m)}]_2 O_4^{-} \quad (3)$$

故晶体化学式为  $Zn_{0.529 4m} Mn_{0.468 6m} Fe_{2m} O_4$ 。通过测定高价  $Mn^{3+/4+}$  离子还原成  $Mn^{2+}$  的得电子摩尔数可计算出参数  $m$  的值。

实验中测得  $V = 19.90$  mL, 由此可计算得  $m = 0.966 2$ 。故所制备的锰铁氧体纳米晶的离子分布式为

$$(Zn_{0.511 5}^{2+} Fe_y^{2+} Fe_{0.310 9-y}^{3+} Mn_{0.177 6}^{2+}) [Fe_{0.084 66-0.5y}^{2+} Fe_{0.5y+0.726 1}^{3+} Mn_{0.053 28}^{3+} Mn_{0.084 28}^{4+} \square_{0.050 72}]_2 O_4 \quad (0 \leq y \leq 0.175 1) \quad (4)$$

### 2.2 晶格常数 $a$ 与阳离子空位数 $e$ 的关系

金属离子在次晶格 A、B 位上的分布不同, 会导致晶格常数  $a$  的变化。晶格常数可通过实验测定, 例如, 由 XRD 给出, 或者经计算得出。这里, 我们通过考察实际测定的晶格常数  $a$  与计算所得到的晶格常数  $a$ , 以验证离子分布式的合理性。计算方法采用 Laari<sup>[3]</sup> 介绍的方法:

$$a = 2.099 5d_A + (5.818 2d_B^2 - 1.410 7d_A^2)^{1/2} \quad (5)$$

式中  $d_A = \sum C_{ir}^A (Me_i - O)_4$ , 适用于四面体晶位;  $2d_B = \sum C_{ir}^B (Me_i - O)_6$ , 适用于八面体晶位。 $C_i^A$ 、 $C_i^B$  是金属离子  $i$  在 A、B 位上的浓度,  $r(Me_i - O)$  表示键长。锰铁氧体中阳离子与氧的距离如表 1 所示<sup>[4]</sup>。

对于分布式 (4):

$$(Zn_{0.511 5}^{2+} Fe_{0.966 2y}^{2+} Fe_{0.310 9-0.966 2y}^{3+} Mn_{0.177 6}^{2+})^{-} [Fe_{0.084 61-0.483 1y}^{2+} Fe_{0.483 1y+0.726 1}^{3+} Mn_{0.053 28}^{3+} Mn_{0.084 28}^{4+} \square_{0.050 72}]_2 O_4^{-},$$

$$d_A = 0.194 8 + 0.011 6y,$$

$$d_B = 0.203 0 - 0.007 91y,$$

表 1 A、B 次晶格上的 Me—O 键长  
Table 1 Bond length of Me—O in  
A, B sublattice

| Anion cation bond   | B site/nm | A site/nm |
|---------------------|-----------|-----------|
| Mn <sup>2+</sup> —O | 0.222 0   | 0.204 1   |
| Mn <sup>3+</sup> —O | 0.204 5   | —         |
| Mn <sup>4+</sup> —O | 0.184 3   | —         |
| Fe <sup>3+</sup> —O | 0.202 0   | 0.185 8   |
| Fe <sup>2+</sup> —O | 0.214 8   | 0.197 8   |
| □—O                 | 0.224 0   | —         |
| Zn <sup>2+</sup> —O | —         | 0.197 0   |

所以,  
$$a = 2.099\,5 \times (0.194\,8 + 0.011\,6\,y) + [5.818\,2 \times 0.203\,0 - 0.007\,91\,y]^2 - 1.410\,7 \times (0.194\,8 + 0.011\,6\,y)^2]^{1/2}$$
当  $y$  值在  $0 \sim 0.175\,1$  范围内变化时,  $a = 0.839\,3 \sim 0.839\,4\,\text{nm}$ 。可见, 晶格常数  $a$  的值基本保持不变。这是一个非常有意思的结果, 从某种程度上说明了铁离子的无序分布对晶体结构并无影响。  
产物晶格常数  $a$  的 XRD 测定结果  $a_{\text{测}}$  为  $0.843\,1\,\text{nm}$ 。可见计算结果( $a = 0.839\,3\,\text{nm}$ ) 接近于 XRD 测定结果。

尖晶石结构的铁氧体材料中, 由于次晶格 B 位空隙比 A 位大一些, 如  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $r_{\text{B}} = 0.214\,8\,\text{nm}$ ,  $r_{\text{A}} = 0.197\,8\,\text{nm}$ , ( $r$  为 Me—O 的键长), 因此 B 位离子活性稍高, 离子的氧化还原导致同种元素的不同价态离子数量的比例发生变化, 由于不同价态的离子在 A、B 位的分布具有一定的选择性, 因此必然造成晶格中不同离子的重新分布。为了考察热处理对离子分布的影响, 在马弗炉中, 对所得到的 锰锌铁氧体纳米晶在  $350$ 、 $450$  和  $700\,^{\circ}\text{C}$  进行了  $4\,\text{h}$  热处理, 其离子分布式分别为

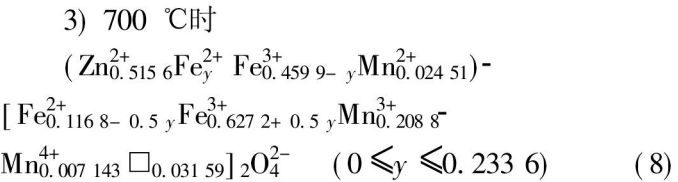
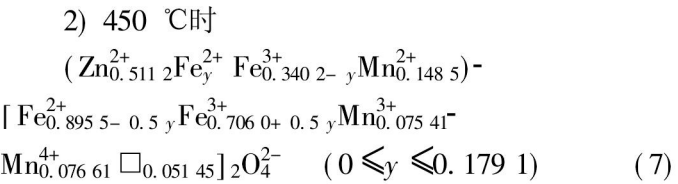
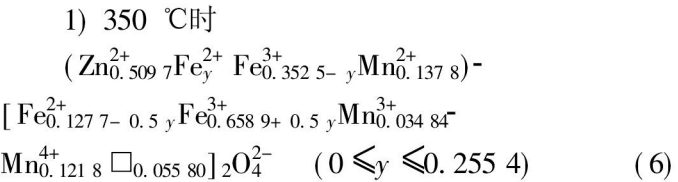
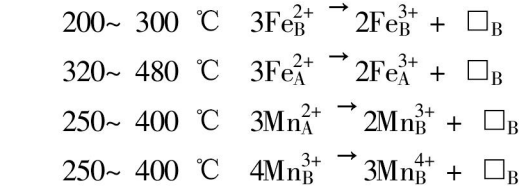


图 1 所示是热处理温度与阳离子空位数  $e$  的关系曲线。从图 1 可以看出, 空位数  $e$  在  $350\,^{\circ}\text{C}$  左右有极大值, 曲线呈抛物线形, 随着温度的升高, 空位数  $e$  逐渐减小。这主要是由于在  $350\,^{\circ}\text{C}$  时, 大量低价金属阳离子被氧化成高价离子, 同时出现大量空位所致<sup>[3-6]</sup>:



当温度超过  $400\,^{\circ}\text{C}$ , 金属阳离子空位数逐渐减少, 这是因为有如下反应发生:

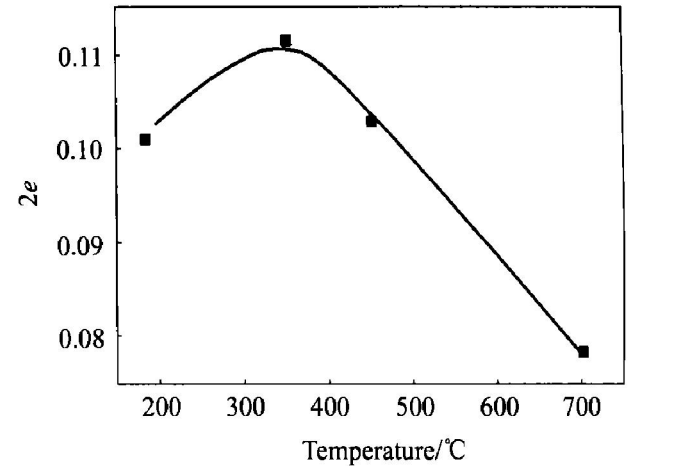
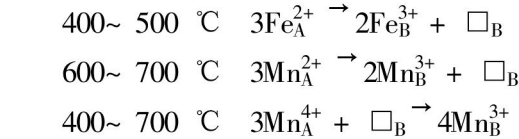


图 1 空位数  $e$  与热处理温度的关系

Fig. 1 Relationship between vacancy number  $e$  and heat treatment temperature

晶体中的  $\text{Mn}_\text{A}^{4+}$  被还原成  $\text{Mn}_\text{A}^{3+}$  时消耗空位, 所以随着热处理温度的升高, 空位数反而减少。温度超过  $700\,^{\circ}\text{C}$  时, 由于大量的金属阳离子已经处于较为稳定的状态, 发生氧化还原的金属阳离子数量减少, 离子空位数将不再发生显著变化。

从图 2 可以看出, 晶格常数  $a$  随晶体阳离子空位数  $e$  的增加而增大, 当  $e$  接近  $0.05$  时, 晶格常数  $a$  的增加变缓。

2.3 热处理对 锰锌铁氧体纳米晶比饱和磁化强度  $\sigma_\text{m}$  的影响

用 VBH-55 型振动样品磁强计(VSM)测定了 锰铁氧体纳米晶粉末的饱和磁化强度  $\sigma_\text{m}$ , 以及样品在不同温度下处理后的饱和磁化强度, 并根据不同离子分布式计算出比饱和磁化强度  $\sigma_\text{m}^{[1]}$ :

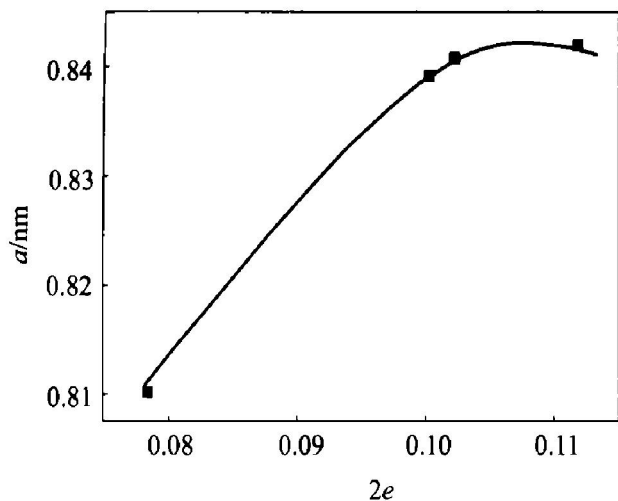


图 2 晶格常数  $a$  和空位数  $e$  的关系

Fig. 2 Relationship between lattice constant  $a$  and vacancy number  $e$

$$\sigma_m = \frac{5.585}{M} m_s \quad (\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}) \quad (9)$$

式中  $M$  为晶体的摩尔质量。

测定结果与计算结果见图 3。

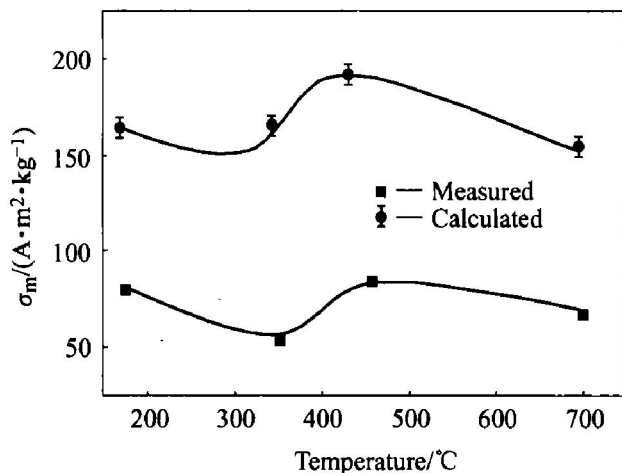


图 3 不同温度热处理 4 h 后样品的比饱和磁化强度  $\sigma_m$

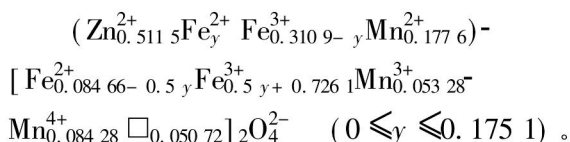
Fig. 3 Specific saturation magnetization  $\sigma_m$  of sample treated at different temperature for 4 h

结果表明,水热法制备的锰锌铁氧体纳米晶粉末的比饱和磁化强度  $\sigma_m = 76.5 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$ 。产物在不同温度下热处理 4 h 后,发现 350 °C 热处理的样品比饱和磁化强度  $\sigma_m$  变小,在 450 °C 处理的样品其比饱和磁化强度  $\sigma_m$  有所增加,但在 700 °C 处理的样品其比饱和磁化强度  $\sigma_m$  又减小。这说明比饱和磁化强度  $\sigma_m$  除了与阳离子空位数  $e$  有关外,还与金属离子在 A、B 次晶格上的分布有关。阳离子空位数增大,样品晶格缺陷较多,因此饱和磁化强度  $\sigma_m$  减小。实验测定值比计算值明显偏低,可能是由

于所制备的锰锌铁氧体纳米晶粒太小,与微米级大晶粒相比,结构缺陷较多,晶体结构不完整的原因。

### 3 结论

1) 根据尖晶石结构的铁氧体离子分布规则,采用 XPS 及氧化还原滴定等手段确定了一种锰锌铁氧体纳米晶各离子在次晶格上的分布方式。离子分布式可用下式表达:



2) 采用 XRD 测定的样品晶格常数 ( $a_{\text{测}} = 0.8431 \text{ nm}$ ) 与通过理论计算的结果 ( $a = 0.8393 \text{ nm}$ ) 十分接近,表明所制备的锰锌铁氧体纳米晶是阳离子空位型。

3) 样品在不同的温度下热处理后,由于氧化还原作用,金属阳离子价态发生变化,各价态金属离子占据次晶格的能力不同,离子分布方式相应发生变化。阳离子空位数  $e$  在 350 °C 时达到最大值。

4) 研究了晶格常数随阳离子空位数  $e$  的变化。晶格常数  $a$  随晶体阳离子空位数  $e$  的增加而增大,当  $e$  大于 0.05 时,晶格常数  $a$  的增加变缓。比饱和磁化强度  $\sigma_m$  除了与阳离子空位数  $e$  有关外,还与金属离子在 A、B 次晶格上的分布方式有关。

### REFERENCES

- [1] 周志刚. 铁氧体磁性材料[M]. 北京: 科学出版社, 1981. 27.  
ZHOU Zhirgang. Ferrite Magnetism Material[M]. Beijing: Science Press, 1981. 27.
- [2] Rousset A. Reactivity of solids and new metastable phases: example of mixed valence defect spinel ferrites and manganites[J]. Solid State Ionics, 1993, 63-65: 236-242.
- [3] Laari M, Kacim S, Gillot B. Cationic distribution and oxidation mechanism of trivalent manganese ions in submicrometer  $\text{Mn}_x\text{CoFe}_{2-x}\text{O}_4$  spinel ferrites[J]. J Solid State Chemistry, 1996, 125: 67-74.
- [4] Gillot B. DTG curves of selective oxidation of submicrometer mixed valency spinels: data table for the oxidation temperature of transition metals and its relation to the cation-oxygen distance[J]. J Solid State Chemistry, 1994, 113: 163-167.
- [5] Kosmac T, Courtney T H. Milling and mechanical alloying of

- inorganic nonmetallics[J]. J Mater Res, 1992, 7(6): 1519 - 1525.
- [6] Gillot B, Domenichini B. Effect of the preparation method and grinding time of some mixed valency ferrite spinel on their cationed distribution and thermal stability towards oxygen[J]. Materials Chemistry and Physics, 1997, 47: 217 - 424.
- [7] Marcano J R, Mora A E, Odreman O. Single-crystal structure study of a natural (Zn, Mn) ferrite[J]. Material Research Bulletin, 1996, 31(12): 1578 - 1592.
- [8] SANG Shang-bin, GU Ying-ying, HUANG Ke-long. Synthesis of MnZn ferrite nanoscale particles by hydrothermal method[J]. Journal of Central South University of Technology, 2000, 7(1): 37 - 39.
- [9] 桑商斌, 古映莹, 黄可龙. 锰锌铁氧体纳米晶的水热法制备及动力学研究[J]. 功能材料, 2001, 32(1): 27 - 29.
- SANG Shang-bin, GU Ying-ying, HUANG Ke-long. The preparation of MnZn ferrite nanoscale particles by hydrothermal method and the thermokinetics study[J]. Functional Material, 2001, 32(1): 27 - 29.
- [10] 桑商斌, 古映莹, 黄可龙. 锰锌铁氧体纳米晶的水热晶化机理[J]. 中南工业大学学报, 2002, 33(4): 367 - 370.
- SANG Shang-bin, GU Ying-ying, HUANG Ke-long. The hydrothermal crystallization mechanism of MnZn ferrite nanoscale particles[J]. J of Central South University of Technology, 2002, 33(4): 367 - 370.

## **Ion distribution, defects and magnetic property of ZnMn ferrite nano particles prepared by hydrothermal method**

SANG Shang-bin, HUANG Ke-long, GU Ying-ying

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The ion distribution model of ZnMn ferrite was determined by XPS and oxidimetry methods. The crystal lattice constant measured by XRD (0.8431 nm) is close to that of calculated (0.839 3 nm) by the ion distribution model. The number of ion distribution in the model changes after heat treatment at 350, 450 and 700 °C respectively, due to the different ability of occupying A and B sublattice of different metal ions. The metal ion vacancy  $e$  has a maximum value of 0.055 20 at 350 °C. The lattice constant  $a$  increases with the increase of metal ion vacancy  $e$  and at  $e = 0.05$  the increasing tendency becomes slow. The specific saturation magnetization  $\sigma_m$  alters with the heat treatment temperature and has a minimum value of 58.5 A·m<sup>2</sup>/kg at 350 °C. Theoretical calculation and experimental results show that the specific saturation magnetization  $\sigma_m$  is related with metal ion vacancy  $e$  and the crystal ion distribution model.

**Key words:** ZnMn ferrite nanoscale particles; ion distribution; defect; magnetic property

(编辑 袁赛前)