

文章编号: 1000-324X(2006)06-1477-05

回流法制备纳米 NiZn 铁氧体及成相机理研究

钟海胜¹, 李 强¹, 张一玲², 钟志锋¹, 张 阳¹

(1. 清华大学化学系, 北京 100084; 2. 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

摘 要: 采用回流法合成了纳米级的尖晶石相 NiZn 铁氧体. 通过 XRD 测试和回流液反应过程中 pH 值变化分析, 确定了最佳的回流反应时间为 6h, 同时对回流反应的机理进行了初步的研究. 透射电镜结果显示 NiZn 铁氧体的颗粒为 10~30nm, 高分辨透射电镜分析表明回流法合成的铁氧体为单一尖晶石相. 用 VSM 研究了纳米 NiZn 铁氧体粉料的软磁特性.

关 键 词: 回流法; NiZn 铁氧体; 尖晶石相

中图分类号: TB321; TB383 **文献标识码:** A

1 引言

尖晶石结构 NiZn 铁氧体具有优良的高频特性, 即在较高的应用频率下, 仍保持高磁导率、大电阻率、低损耗和高温度稳定性等特点, 因此, 在电子通讯高频领域有着广泛的应用, 如各种电感磁芯、天线和脉冲变压磁芯等^[1~3]. 在早期的 NiZn 铁氧体材料制备研究中, 常见的制备方法主要是氧化物直接合成法^[4,5], 此法能耗大、效率低、易混入杂质, 而且合成温度高, 所得的粉料颗粒大、活性低, 给后续的陶瓷烧结带来困难. 近年来国内外研究者采用湿化学法合成 NiZn 铁氧体前驱体, 如溶胶-凝胶法^[6]、共沉淀法^[7]等, 用化学法合成的前驱体具有纯度高、成分可控、组分均匀、活性高等优点, 使在相对比较低的温度下制备高性能的陶瓷成为可能. 然而此法仍需要在高温下煅烧才能合成 NiZn 铁氧体尖晶石相^[8,9].

本实验室借鉴有机物的制备和提纯中常用的沸腾回流法, 在水溶液中直接合成 NiZn 铁氧体尖晶石相^[10,11]. 回流法是一种新型的湿化学方法, 无需高温煅烧, 直接合成粒径小、活性高的纳米粉料. 此外, 回流法能耗低, 并容易实现工业化的生产, 是一种具有很好的应用前景的制备纳米粉体方法. 因此, 研究回流法的工艺和反应机理, 对于开发镍锌铁氧体超细粉末的新技术, 制备高质量镍锌铁氧体材料具有重要的理论和实践意义.

2 实验

2.1 仪器与试剂

Philips PW1840 型 X 射线粉末衍射仪 (荷兰 Philips 公司), 用 Cu K α 射线 ($\lambda=1.5406\text{\AA}$); Hitachi-800 型透射电子显微镜 (日本 Hitachi 公司); TECNAI S-TWIN 型高分辨透射电子显微镜 (High-Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM), 加速电压为 200kV; 730T 型振动样品磁强计 (VSM), 最高测试场强为 2T. 实验原料主要有分析纯的 NiSO₄·6H₂O、

收稿日期: 2005-11-22, 收到修改稿日期: 2006-02-08

基金项目: 国家自然科学基金 (50272030)

作者简介: 钟海胜 (1976-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 李 强. E-mail: qiangli@mail.tsinghua.edu.cn

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和作为沉淀剂用的 NaOH 。

2.2 纳米 NiZn 铁氧体制备

按照 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 组分进行计算配料, 实验的详细工艺见图 1。将上述各种可溶性的盐用去离子水配置成混合溶液, 在不断搅拌的情况下, 向混合溶液中慢慢加入预配置的 NaOH 溶液, 控制溶液的 pH 为 9.5~10.5, 使三种离子完全共沉淀。将得到的悬浮液转入三口烧瓶中加热至沸腾, 进行沸腾回流反应, 反应 6h 后, 在继续搅拌的情况下, 使溶液自然冷却至室温。将冷却后的溶液进行过滤、洗涤、 80°C 下烘干, 即得到纳米级的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体粉料。

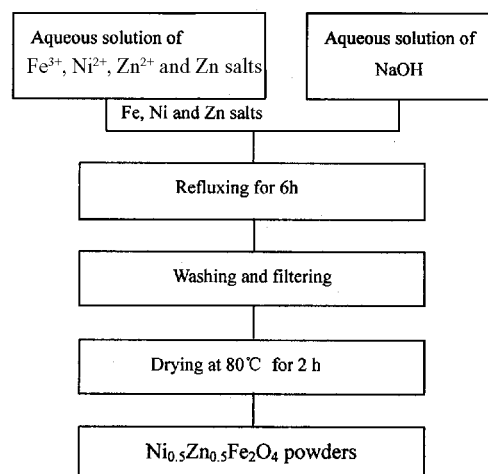


图 1 沸腾回流法制备 NiZn 铁氧体的工艺流程
Fig. 1 Flow chart of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ preparation by the refluxing method

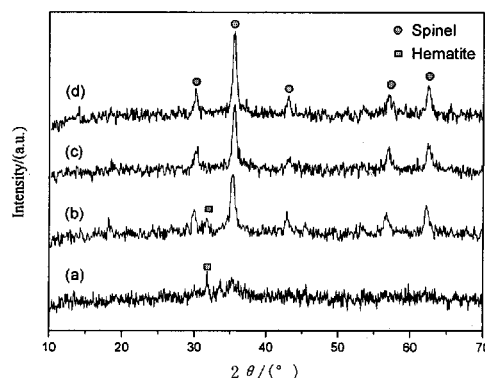


图 2 不同回流时间的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powders prepared with different refluxing time (a) 0h; (b) 3h; (c) 6h; (d) 2h

3 结果和讨论

3.1 X射线衍射分析

由于回流反应是在保持沸腾的条件下进行的, 其反应温度是恒定的 (经测定为 103°C 左右), 反应时间的长短直接决定了反应进行的程度。图 2 是回流反应不同时间所得 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉料的 XRD 图谱。由图可知, 未进行回流反应的粉料是无定形相 (图 2(a)); 反应进行 3h 后 (图 2(b)), 已经有尖晶石相形成, 但在 $2\theta = 32^\circ$ 左右产生杂相, 分析认为: 在沸腾回流反应过程中, 未反应完全的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在洗涤、烘干后分解形成的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相 (赤铁矿相); 回流反应多于 6h (图 3(c)、3(d)), 所得到的粉料形成完全的尖晶石相, 且无杂相。此外, 图 2 中回流法制备的纳米 NiZn 铁氧体, 表现了典型的纳米尺寸样品宽衍射谱峰。根据其最强峰 (311) 的半峰宽, 由 Scherrer 方程计算出回流法制备的粉料颗粒直径为 12~20nm。随着反应时间的推移, 衍射峰趋向尖锐和窄化, 表明 NiZn 铁氧体晶粒在长大。

3.2 回流反应过程中 pH 值变化和反应机理研究

实验中我们观察到回流液体的 pH 值随着反应时间的增加而降低的现象, 如图 3 所示。当回流反应 3h 后, 溶液的 pH 值从初始的 10.28 降至 8.32; 反应 6h 之后, 溶液的 pH 值下降为 7.10 左右, 此后溶液 pH 值再没有明显下降。回流反应液体的 pH 值是衡量回流反应的一个重要参数, 因此根据 pH 值变化大小可以推测回流反应进行的程度。当 pH 值降至 7.10 之

后, 回流反应已经基本进行完全, 因此, 确定沸腾回流反应时间为 6h 左右. 这与上述 XRD 测试结果相一致.

根据此实验结果, 我们推测沸腾回流条件下形成尖晶石相 NiZn 铁氧体的成相机理. 当镍锌铁等金属离子被共沉淀后, 形成非晶但分布均匀的水合金属氢氧化物分子团, 如图 4(a) 所示. 在沸腾回流的环境下, 这些水合分子团迁移进入稳定的晶格位置, 这时借着释放出的晶格稳定能而将水分子从晶格中排出, 这是反应的一个推动力; 同时, 水分子中的氢键可以将氢氧化物上的氢带出, 与溶液中存在的氢氧根离子, 或者与金属氢氧化物的氢氧根离子反应而形成水分子, 这是反应的另一个推动力. 这样就形成了尖晶石晶核, 如图 4(b) 所示. 而氢离子与溶液中游离的氢氧根离子的反应, 是溶液的 pH 值下降的原因. 由于碱性的环境是反应的一个重要的推动力, 所以当溶液的 pH 值下降至 7 左右时, 尖晶石相成核的反应基本达到平衡.

以此成相反应机制为理论基础, 在回流反应过程中, 采取不断添加 NaOH 的方法来保持回流液的 pH 不变, 实验结果发现: 成相所需回流反应时间明显缩短, 3h 即可得到单一的尖晶石相; 而且在相同回流反应时间条件下, 形成的 NiZn 纳米铁氧体颗粒明显增大, 如图 5 所示. 这也证明了此成相机理的正确性.

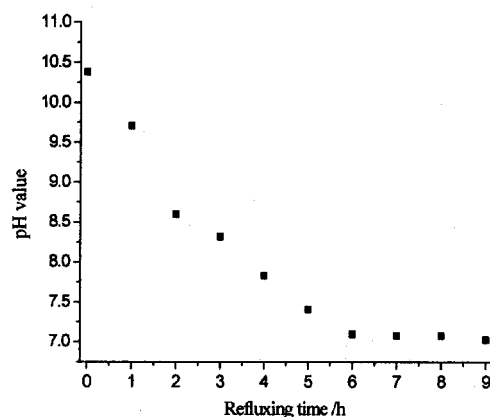


图 3 回流溶液 pH 值随反应时间的变化

Fig. 3 pH values vs the time of refluxing process

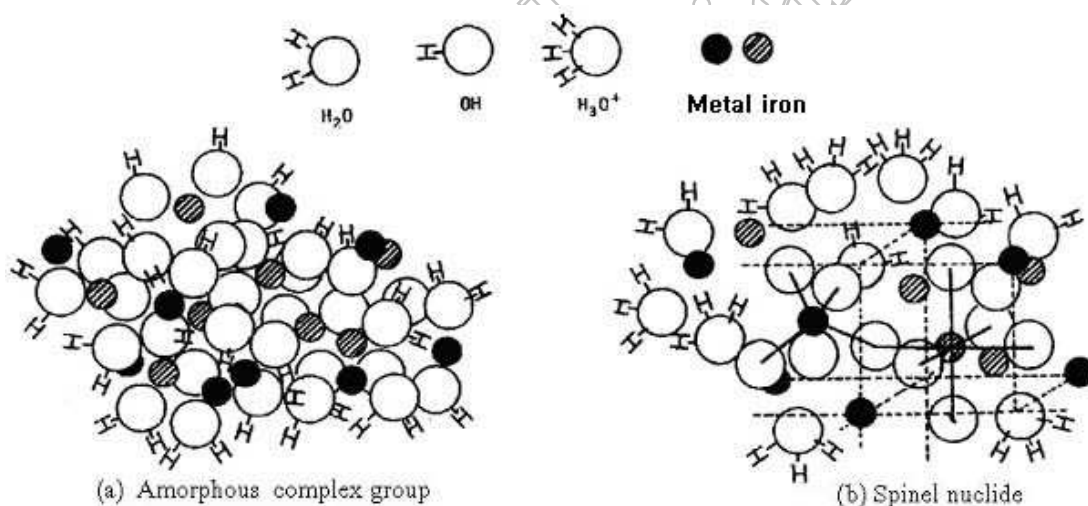


图 4 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体的成核机制

Fig. 4 Mechanism of the nuclei formation of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

3.3 透射电镜分析

图 5 为在沸腾回流反应 6h 的情况下, 回流液 pH 值不断变小 (如图 5(a)) 和保持回流液的 pH 值不变 (如图 5(b)) 得到 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粉料的 TEM 图片. 由图可知, 两种情况

下都可以得到结晶性良好的、立方尖晶石相的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 颗粒, 尺寸为 $10\sim 30\text{nm}$. 但是通过添加 NaOH 保持回流液 pH 值不变有利于晶粒的长大, 这是由上述尖晶石成相机制决定的: 碱性的环境是回流反应的一个重要的推动力.

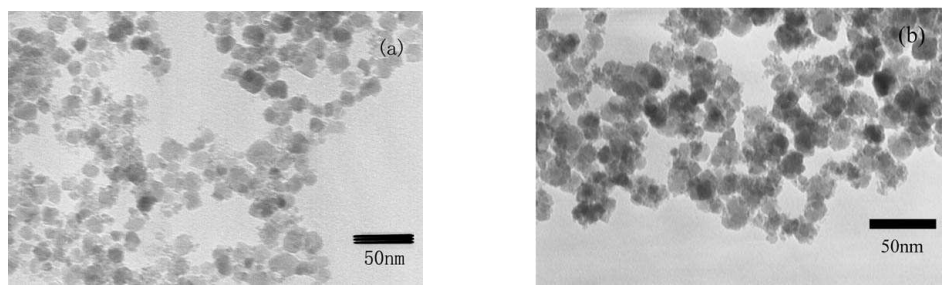


图 5 不同 pH 值条件下回流 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粉的 TEM 照片

Fig. 5 TEM graphs of the refluxed $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powders

(a) pH value varied from 10.28 to 7.10; (b) Keep the pH value to 10.28

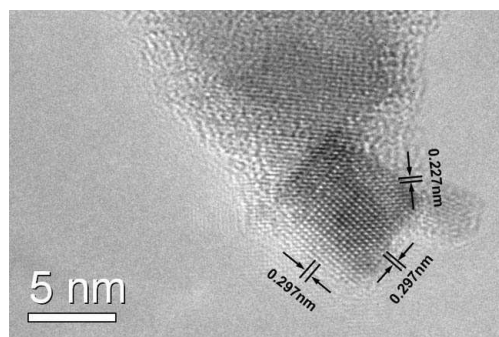


图 6 回流 6h 的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的 HRTEM 图像

Fig. 6 HRTEM of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powders refluxed for 6h

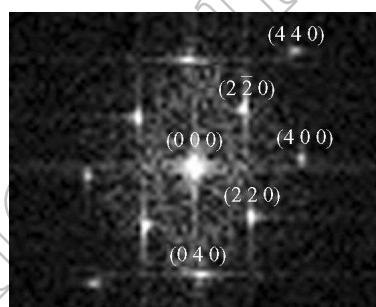


图 7 回流 6h 的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的 SAED

Fig. 7 SAED of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powders refluxed for 6h

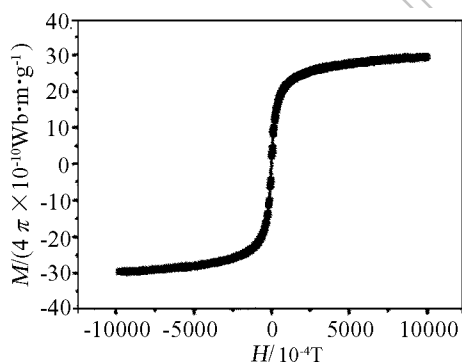


图 8 纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉的室温 $M-H$ 曲线

Fig. 8 $M-H$ curve of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powders at room temperature

示. 经过测量, $(2\bar{2}0)$ 方向的面间距为 0.297nm , (220) 方向的面间距为 0.297nm , (040) 方向的面间距为 0.227nm , 与 XRD 测试的结果相一致.

3.4 磁性能分析

利用高分辨透射电镜 (HRTEM) 对回流法制备的粉末观察, 可以进一步了解了粉末的微观结构. 图 6 是回流 6h 粉末的高分辨透射电镜图像, 由图中可以看到, 所得到的晶体都是单相, 处于下方的晶体, 其大小约为 10nm 左右, 并且呈比较规则的四边形. 处于上方的晶粒处于微栅膜的下方, 因此比较模糊, 但仍然可以确定是单相, 也呈比较规则的四边形, 其大小约为 20nm .

图 7 是图 6 中晶粒的选区电子衍射 (Selected-Area Electron Diffraction) 图. 根据 XRD 的相关数据, 通过此数据及平行四边形原理, 对各斑点的指标化数据如图 7 所

用振动样品磁强计 (VSM) 对制备的纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉料进行了磁滞回线的研究, 如图 8. 所制备的纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉料表现出典型的软磁特性, 其矫顽力 H_c 为 $3.6458 \times 10^{-4} \text{T}$, 饱和磁化强度 M_s 为 $4.70 \times 10^{-7} \text{Hm}^2/\text{kg}$. 与同组分的体材料相比^[12], 沸腾回流法制备的样品都有比较低的矫顽力和饱和磁化强度. 分析其原因^[13]: 纳米 NiZn 铁氧体晶体中晶粒的取向是混乱的, 加上晶粒磁化的各向异性, 这就使得磁化交互作用仅限于几个晶粒的范围内, 长程的交互作用受到障碍. 纳米晶材料的磁结构和磁化特点是引起它的磁性不同于常规材料的重要原因.

参考文献

- [1] Sileo E E, Rotelo R, Jaboco S E. *Phys. B*, 2002, **320**: 257–260.
- [2] Johnson D W, Visse E G, *et al.* *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1980, **60** (2): 221–243.
- [3] Gupta R G, Mendiratta R G. *J. Appl. Phys.*, 1977, **48** (3): 845–849.
- [4] 姜继森, 高 濂, 郭景坤. (JIANG Ji-Sen, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1998, **13** (3): 415–418.
- [5] Ei-Sayed A M. *Ceram. Inter.*, 2002, **28**: 363–367.
- [6] 张栋杰, 都有为. (ZHANG Dong-Jie, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (1): 196–200.
- [7] Liu F X, Li T Z, Zheng H G. *Phys. Lett. A*, 2004, **323**: 305–309.
- [8] Adriana S A, Ardisson J D, Waldemar A A. *J. Appl. Phys.*, 2000, **87** (9): 4352–4357.
- [9] Chen D H, He X R. *Mater. Res. Bull.*, 2001, **36**: 1369–1377.
- [10] Zhong Z F, Li Q, Zhong H S. *Powder Technol.*, 2005, **03649**: 3–5.
- [11] Zhong H S, Li Q, Zhong Z F, *et al.* *Mater. Sci. Forum*, 2005, **Part 1–5**, **475–479**: 2193–2196.
- [12] Miroslav S, Vlastimil M, Tomas G. *Ceram. Inter.*, 2000, **26**: 507–512.
- [13] 安丽娟, 李兆强, 徐 妮. (AN Li-Juan, *et al.*). 高等学校化学学报 (Chemical Journal of Chinese University), 2005, **26** (2): 366–369.

Nanocrystalline NiZn Ferrite Prepared by Refluxing Method and Mechanism of Spinel Formation

ZHONG Hai-Sheng¹, LI Qiang¹, ZHANG Yi-Ling², ZHONG Zhi-Feng¹, ZHANG Yang¹

(1. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Nanocrystalline NiZn ferrite powders with spinel structure were prepared by a new chemical method—refluxing method. Refluxing time and the mechanism of NiZn ferrite spinel formation were discussed based on the XRD analysis and pH value measurement. The results show that the optimum refluxing time is 6h. The particle sizes of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nano-powders prepared by the refluxing method are about 10–20nm with TEM analysis, and the results of HRTEM AND SAED approve that $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nano-powders prepared are with the single spinel phase. VSM results reveal that the prepared $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powder has typical soft magnetic characteristics.

Key words refluxing method; NiZn ferrite; spinel