

M型锶铁氧体中空纤维的制备和表征

宋福展, 刘金勇, 孟献丰, 沈湘黔, 向军

(江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

摘要: 以柠檬酸和金属盐为原料, 采用有机凝胶先驱体转化法制备了 M 型锶铁氧体 ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) 中空纤维. 通过 FTIR、TG/DSC、XRD、SEM 和 VSM 等技术对所得纤维进行了表征. 结果表明, 凝胶的可纺性与其化学组成和 pH 值有关, 当柠檬酸与金属离子的摩尔比为 1.5:1.0, pH=4.2 左右时, 凝胶的可纺性最好. 经 1100℃ 焙烧后, 制备的 M 型锶铁氧体中空纤维具有较大的长径比, 直径可小于 1 μm, 中空孔径约为纤维直径的一半, 组成纤维的晶粒形貌为六角片状, 晶粒尺寸为 236 nm, 在室温下的饱和磁化强度为 53.5 A·m²/kg, 矫顽力为 386.96 kA/m. 纤维显示出一定的形状各向异性, 当定向排列的纤维平行和垂直磁场时, 矫顽力分别为 391.66 和 358.72 kA/m.

关键词: 有机凝胶先驱体转化法; M-Sr 铁氧体; 中空纤维; 可纺性; 磁性能

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Preparation and Characterization of M-type Strontium Ferrite Hollow Fibers

SONG Fu-Zhan, LIU Jin-Yong, MENG Xian-Feng, SHEN Xiang-Qian, XIANG Jun

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The M-type strontium ferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) hollow fibers were prepared by the organic gel-precursor transformation method using citric acid and metal salts as raw materials. The gel-precursors and the as-prepared fibers were characterized by FTIR, XRD, TG/DSC, SEM and VSM. The results show that the gel spinnability is related with the chemical composition and pH value. The gel exhibits an appropriate spinning performance when the molar ratio of citric acid to the total metal ions is 1.5:1.0 and the pH value is around 4.2. The M-type strontium ferrite hollow fibers obtained are characterized with high aspect ratio, thin diameters and ratio of the hollow diameter to the fiber diameter being about 1/2. The fibers calcined at 1100℃ are composed of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles with hexagonal plate morphology and average particle size of about several hundred nanometers. At room temperature, the saturation magnetization and coercivity of the M-type strontium ferrite hollow fibers calcined at 1100℃ are 53.5 A·m²/kg and 386.96 kA/m, respectively. These M-type strontium ferrite hollow fibers possess a shape anisotropy characteristic and the coercivity for the aligned hollow fibers parallel and perpendicular to the applied field is correspondingly 391.66 kA/m and 358.72 kA/m.

Key words: organic gel precursor transformation method; M-Sr ferrite; hollow fibers; spinnability; magnetic properties

六角晶系磁铅石型铁氧体 $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$ (Me 为 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 等 2 价金属离子, 简称 M 型) 是研究和应用比较广泛的一种磁性功能材料. 钡、锶铁氧体是这类材料中受到广泛关注的两种. 与钡铁氧体相比, 锶铁氧体具有更好的磁性能: 理论饱和磁化强度为 72 A·m²/kg, 最大矫顽力达到 533 kA/m, 居里温度为

462℃, 磁晶各向异性常数为 0.35 J/cm, 因此锶铁氧体在高密度垂直磁记录材料, 磁光记录材料等有广阔的应用前景, 尤其是近年来在微波吸收技术领域的应用已引起人们极大的兴趣^[1-3]. 但传统的 M 型铁氧体粉体材料比重较大, 制约了其在先进微波吸收技术方面的应用. 为了有效地降低吸波涂层的面密度, M 型

收稿日期: 2008-10-06, 收到修改稿日期: 2008-11-24

基金项目: 国家自然科学基金 (50674048); 航空科学基金 (2007ZF52062); 江苏省无机及其复合新材料重点实验室开放基金 (wjqlhxc1200602)

作者简介: 宋福展 (1982-), 男, 硕士研究生. E-mail: fzsong265@sina.com

锆铁氧体($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, 简称 M-Sr) 的纳米化和纤维化已成为重要的技术发展趋势。

目前制备 M 型铁氧体粉体的常用方法有: 化学共沉淀法^[4]、溶盐法^[5]、水热晶化法^[6]、玻璃晶化法^[7]以及固相合成法等^[8]。但这些方法具有工艺复杂、分散性差、易引入杂质等缺点, 一般不太适合于大规模生产。近年来, 常用于制备纳米材料的有机凝胶前驱体转化法也逐渐应用到 M 型铁氧体的制备上。Zhao 等^[9]采用柠檬酸溶胶-凝胶法按照非化学计量比配置凝胶, 研究了锆铁氧体粉体的晶化过程。Huang 等^[10]在热处理过程中采用两步法, 于 900℃ 得到了单相的锆铁氧体, 并研究了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对晶化过程的影响。Wang 等^[11]采用溶胶-凝胶法制备了锆铁氧体粉体, 并通过加入氯化物来改变颗粒的形貌, 进而影响其磁性能。有关 M 型铁氧体纤维的制备技术的报道并不太多, Pullar 等^[12]在 pH = 5 的情况下, 采用有机络合凝胶法制备出了 $\phi(3\sim4)\mu\text{m}$ 的 M-Sr 铁氧体纤维。由于柠檬酸盐法具有制备方便、过程易于控制、与金属离子络合均匀、不易引入杂质等明显优势, 本工作采用有机凝胶前驱体转化法制备 M-Sr 铁氧体中空纤维, 并对凝胶的可纺性及其影响因素, 凝胶的热分解过程, 目标纤维的物相组成、微观形貌、磁性能及其中空结构的形成机制进行了初步研究。

1 实验方法

1.1 纤维制备

实验采用有机凝胶先驱体转化法制备 M 型锆铁氧体中空纤维, 其制备过程可见文献[13-14]。根据化学反应: $19\text{HCit}^{2-} + 12\text{Fe}^{3+} + \text{Sr}^{2+} = (\text{Hcit})_{19}\text{Fe}_{12}\text{Sr}$, 将一定比例的硝酸铁, 硝酸锶和柠檬酸溶于去离子水中, 用氨水调节 pH 值, 室温下磁力搅拌 24h 后置于旋转蒸发器中, 在 60~75℃ 真空脱水得到凝胶。具有可纺性的凝胶经自制纺丝机制得纤维素丝, 最后在一定的温度下进行干燥和焙烧制得目标纤维。

1.2 纤维表征

利用美国 NICOLET 公司的 NEXU470 傅立叶红外光谱仪 (FTIR) 研究凝胶先驱体的形成; 采用德国耐驰公司的 NETZSCH4 分析仪 (TG/DSC) 对干素丝热分解过程进行研究, 升温速率为 10℃/min; 通过日本理学 D/max-rA X 射线衍射仪 (XRD, Cu K α , $\lambda = 0.154\text{nm}$, 管电流为 10mA, 管电压为 50kV, 扫描速度为 4°/min, 步宽 0.01°/min) 分析凝胶前驱体热处理产物的物相组成; 采用日本 JEOL 公司的 JXA-7001A 扫描电镜 (SEM) 研究所制备纤维的微观形貌。使用南京大学仪器厂生产的 HH-15 振动样品磁强计 (VSM) 测

量中空 M-Sr 铁氧体中空纤维在室温下的磁性能。

2 结果和分析

2.1 凝胶的结构分析及其可纺性

图 1 是凝胶前驱体的 FTIR 谱线。在 1614.4、1440.6 cm^{-1} 分别出现了 COO^- 反对称和对称收缩振动吸收峰, 这正是金属羧酸盐的特征吸收峰, 表明羧基已与 Fe^{3+} 离子和 Sr^{2+} 离子形成了络合物^[15-17]。由于氢键的作用, 游离羧酸的 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰出现在 1731.9 cm^{-1} 处, 另外在 934.0 cm^{-1} 处出现的缔合体 $\text{O}-\text{H}$ 摇摆振动峰也是羧酸的特征峰, 这表明凝胶中仍存在游离的柠檬酸或部分游离的羧基。1384.7、844.7 cm^{-1} 处为 NO_3^- 基团的伸缩振动吸收峰^[15-17]。

凝胶的可纺性受其形成过程中 pH 值及其化学组成的影响。表 1 为 pH 值对凝胶可纺性的影响, 当 pH < 4 时, 溶液呈棕红色, 溶液中的柠檬酸未与金属离子进行有效的络合, 凝胶的可纺性比较差。pH = 4~5 时, 溶液由棕红色变为褐色, 溶液中柠檬酸主要以 Hcit^{2-} 形式存在^[18], 金属离子配位于柠檬酸的两个羧基端, 形成线形分子。当 pH > 5 时, 溶液颜色变为绿色, 柠檬酸进一步电离, 有助于柠檬酸与金属离子形成三维网状结构或环状络合物, 从而导致凝胶失去了可纺性。因此, 当 pH = 4.2 左右时, 凝胶具有良好的可纺性。

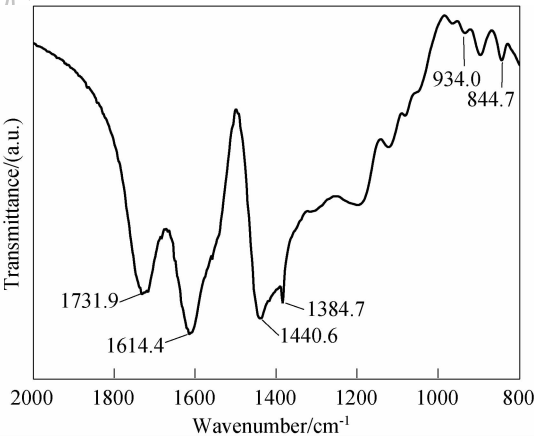


图 1 凝胶前驱体的 FTIR 谱线
Fig. 1 FTIR spectrum of the gel precursor

表 1 pH 值对凝胶可纺性能的影响
Table 1 Influence of pH values on the gel spinnability

pH value	Spinnability/m	Gel colour
3.0	Bad	Brown
4.0	Short fiber(0.3)	Dark henna
4.2	Long fiber (0.8)	Henna
5.0	Short fiber (0.2)	Light henna
6.0	No	Green

表2为不同柠檬酸与金属离子的比例对凝胶可纺性的影响. 根据实验,发现当柠檬酸与金属离子的摩尔比在1.5:1.0时所形成的凝胶可纺性最好. 对于锶铁氧体,柠檬酸与金属离子的理论反应摩尔比为1.46:1.00. 与化学计量相比,柠檬酸有少许过量,可以当作粘结剂,起到调整凝胶流变特性的作用.

2.2 凝胶纤维的相转化过程

图2为M-Sr铁氧体中空纤维前驱体的TG-DSC曲线,综合凝胶的红外光谱(见图3)和在不同温度下热处理产物的XRD谱图(见图4),凝胶的热处理及相转化过程可分为以下三个阶段:

第一阶段发生在室温~600℃:该温度范围内约有70.2%的重量损失,在300℃附近出现了一个宽而强的放热峰,这主要是凝胶中的络合物和游离有机物发生分解,并释放出大量的CO₂、N_xO和H₂O等气体所致. 对比图1和图3(a)可以看出,凝胶前驱体经600℃焙烧后,未见羧酸盐和硝酸根的红外特征吸收峰. 而在1465、1383和856cm⁻¹处出现了可归属于SrCO₃的吸收峰,在692、549和442cm⁻¹处出现了γ-Fe₂O₃的特征吸收峰^[19]. 另外从图4可知,在600℃焙烧的产物中有大量的γ-Fe₂O₃和SrCO₃相出现. 因此,此阶段发生的主要反应为:凝胶→Fe₂O₃+SrCO₃+CO₂+N_xO+H₂O.

表2 不同原料配比对凝胶可纺性能的影响		
Table 2 Influence of different molar ratios of CA to Me on the gel spinnability		
Chemicals	(CA:Me)	Spinnability/m
CA + Me	1.7:1.0	0.2
	1.6:1.0	0.5
	1.5:1.0	1.0
	1.46:1.00	0.8
	1.4:1.0	0.4
	1.3:1.0	0.2

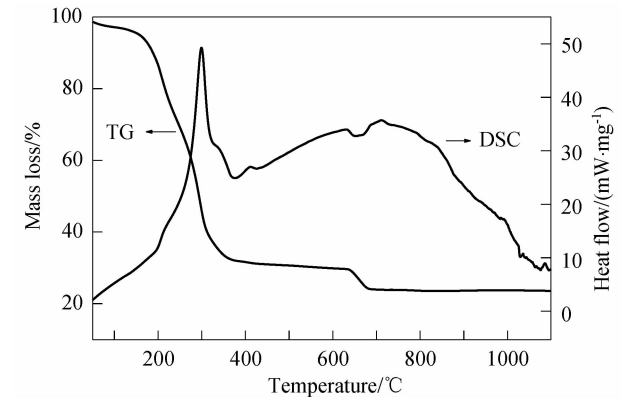


图2 M-Sr铁氧体中空纤维前驱体的TG-DSC曲线
Fig.2 TG-DSC curves of the gel precursor for the M-Sr ferrite hollow fibers

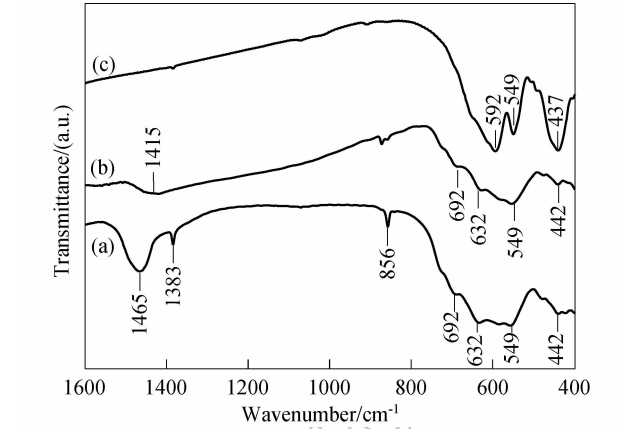


图3 不同温度下焙烧的M-Sr中空纤维的红外光谱图
Fig.3 FTIR spectra of M-Sr hollow fibers calcined at different temperatures
(a) 600℃; (b) 900℃; (c) 1100℃

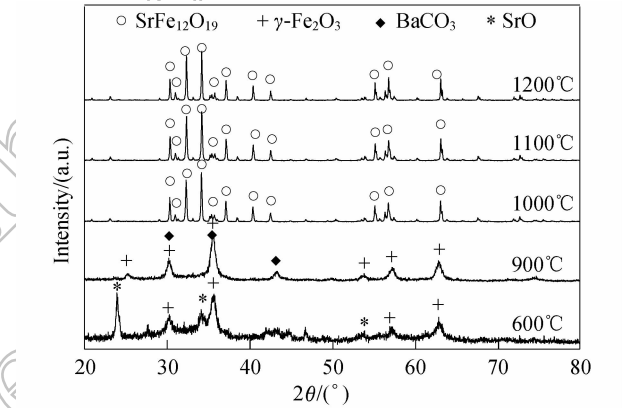


图4 在不同温度下焙烧的M-Sr中空纤维的XRD图谱
Fig.4 XRD patterns of M-Sr hollow fibers calcined at different temperatures

第二阶段发生在600~900℃:此温度范围内有大约5.5%的失重,并且在650℃附近出现了一个比较小的吸热峰. 从图3(b)中可以看出,经过900℃焙烧后,位于1465和1383cm⁻¹的两个SrCO₃特征吸收峰已经消失,而在1415cm⁻¹处出现了SrO的特征吸收峰,同时γ-Fe₂O₃的特征吸收峰依然存在, XRD结果也表明,此时产物主要是由γ-Fe₂O₃和SrO相组成. 由此,此阶段主要对应于SrCO₃的热分解过程: SrCO₃→SrO+CO₂.

第三阶段900~1200℃, SrO+6Fe₂O₃→SrFe₁₂O₁₉: 此温度范围内几乎没有发生重量损失,在1000℃以后出现了一系列小的热效应,对应于M-Sr铁氧体的形成、晶化及其晶粒长大过程. 由图3(c)可知,在焙烧温度达到1000℃后,在592、549和437cm⁻¹处出现了M-Sr铁氧体的特征吸收峰,而此时产物的XRD结果也表明,产物中除了M-Sr铁氧体相以外,已基本上无其他杂相存在. 当温度继续升高时, M-Sr铁氧体的XRD衍射峰变得更加尖锐,强度也更高,这表明晶粒

在逐渐长大,晶化程度提高,晶体结构趋于完整.

2.3 M-Sr 铁氧体中空纤维的形貌及形成机制

图5为M-Sr铁氧体中空纤维的SEM形貌,从图中可以看出,锶铁氧体纤维具有明显的中空结构和较大的长径比,纤维直径最小可达 $1\mu\text{m}$,中空孔径与纤维直径之比约为0.5:1.0. 纤维的表面(见图5(b))主要由六角片状颗粒组成,其粒径约为 $1\mu\text{m}$,片厚约为 100nm ,且排列较为紧密. 本试验所制备的这种M型中空铁氧体纤维与Pullar等^[12]制备的M型铁氧体纤维相比,具有直径小、组成晶粒细、中空结构明显、长径比更大的特点,更加符合现代微波吸收材料“薄、轻”的要求.

中空纤维结构的形成过程主要受凝胶素丝的形成、结构及其热处理工艺过程的影响^[20]. 由前述凝胶纤维的相转化过程分析可知,凝胶的热处理涉及一系列传热传质过程,并伴随着许多多相化学反应和结构变化,尤其在低温阶段产生大量的 H_2O 、 CO_2 和 NO_x 气体,经历大的质量变化. 在热处理过程中,由于热量的传递是从纤维的表面向纤维中心进行,存在着温度梯度,凝胶素丝表面浅层中的水、无机及有机络合物分解产物迅速逸出,因而首先会在纤维的表面形成一层相对比较坚硬的多孔外壳. 由于存在浓度梯度,纤维表面内侧的物质不断向坚硬的多孔外壳层迁移. 随着纤维表面温度的不断升高和相转化过程的进行,纤维表面的多孔外壳逐渐变得致密,气相物质经此外壳迁移的阻力不断增大. 因而,当热处

理过程进行到一定阶段后,由于物质迁移及纤维收缩的结果将导致纤维中心出现裂纹. 这种裂纹为纤维内表面层中产生的气相物质向外迁移提供了阻力更小的通道. 纤维中心的裂纹逐渐扩展为孔洞(中空),此时孔洞壁内层仍为多孔结构. 因此,中空纤维的多孔内壳层是纤维内层区中产生的气相物质逸出的主要途径. 经过 1100°C , 2h热处理后,中空纤维的形貌由图5(c)和(d)所示. 从图5(c)和(d)可以看到,中空直径约为整个纤维直径的二分之一,并且纤维的壁由一层比较致密的外壳和一层孔隙度较高的内壳所组成.

2.4 纤维的磁性能

锶铁氧体的磁性能与其晶体结构有密切的关系. 本试验制备的锶铁氧体属于六角晶系,每一晶胞中包含两个分子式,其中 Fe^{3+} 离子的分布有5种对称性不同的位置,一般称为 $2a$ 、 $2b$ 、 $12k$ 、 $4f_1$ 和 $4f_2$. 占据A位和B位的 Fe^{3+} 离子,虽然它们的离子磁矩反平行排列,但它们的数量不同未能使两者完全抵消,因此,每一个晶胞都存在净磁矩,而其磁性就是这种净磁矩的宏观效应.

通过振动样品磁强计(VSM)测量了在 1100°C 焙烧2h后所制备的M-Sr铁氧体中空纤维的磁性能,得到的磁滞回线如图6所示,该纤维具有明显的硬磁特征,饱和磁化强度 $M_s = 53.5\text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$,矫顽力 $H_c = 386.96\text{ kA/m}$,剩磁比 $M_r/M_s = 0.59$.

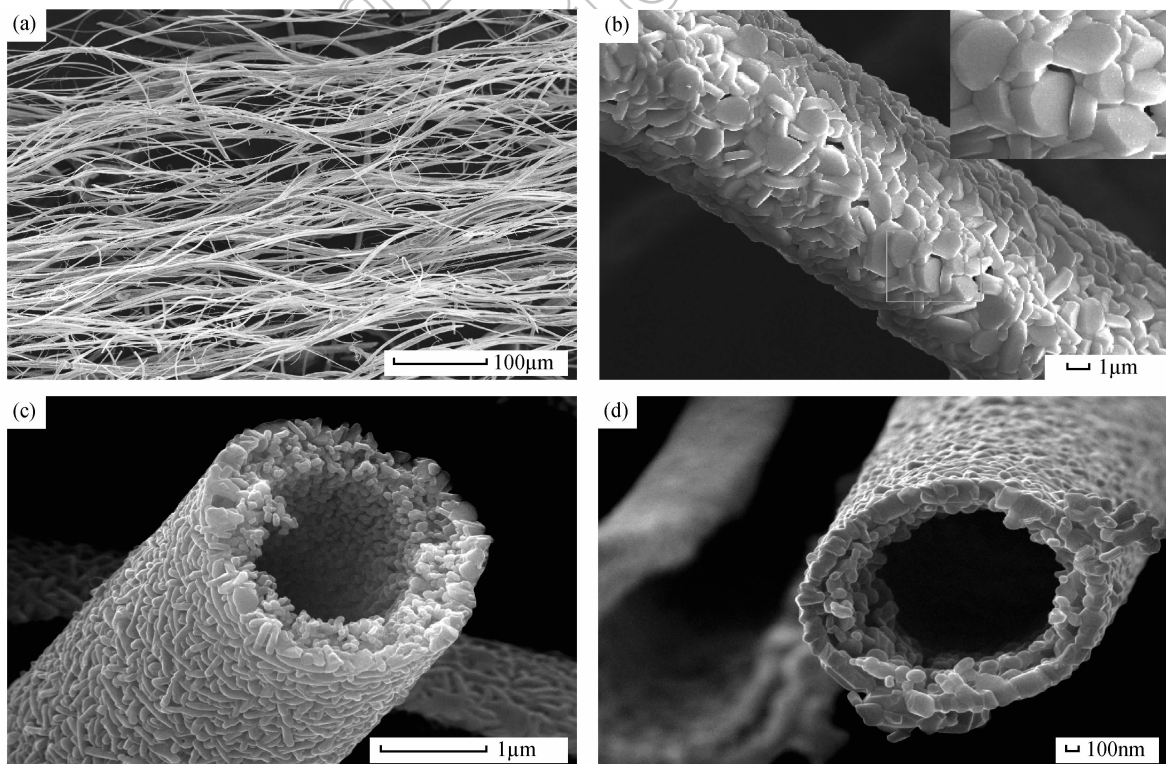


图5 M-Sr铁氧体中空纤维的SEM形貌

Fig. 5 SEM morphologies of the M-Sr ferrite hollow fibers

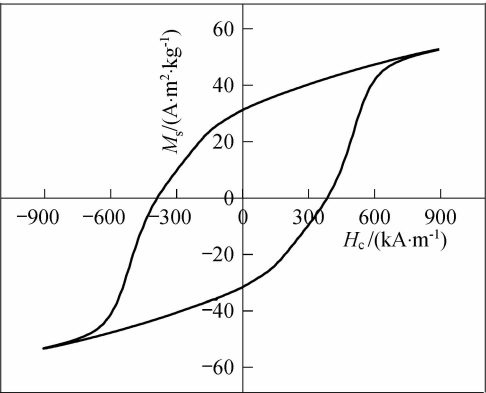


图 6 M-Sr 铁氧体中空纤维的磁滞回线
Fig. 6 Hysteresis loop of the M-Sr ferrite hollow fibers

图 7 是在不同温度下焙烧的 M-Sr 铁氧体中空纤维的磁性能. 在 900℃ 时,产物中的成分主要是 SrO 与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 所以其饱和磁化强度和矫顽力都相对较低. 当焙烧温度上升到 1000℃ 时, M-Sr 铁氧体已基本形成, 饱和磁化强度和矫顽力都大幅提高. 此后随着温度的继续升高, 晶粒逐渐长大, 晶化程度提高, 晶体结构也越趋完整, 饱和磁化强度逐渐增大. 矫顽力随焙烧温度的上升, 先增大后减小, 在 1100℃ 附近达到最大值, 这主要与其晶粒尺寸有关. 在 1000、1100 和 1200℃ 下制得的锶铁氧体纤维的平均晶粒尺寸根据谢乐公式, 由 XRD 数据计算分别为 90、236 和 685nm. 锶铁氧体的单畴临界尺寸为 270nm^[21], 在单畴临界尺寸以下, 矫顽力将随着晶粒尺寸的增大而增大. 当组成纤维的晶粒尺寸超过单畴临界尺寸以后, 晶粒由单畴转变为多畴结构, 磁化机制由转向磁化过度到畴壁位移为主, 矫顽力将逐渐减小. 并且晶粒越大, 晶界越少, 畴壁移动的阻力越小, 矫顽力将越低^[22].

图 8 是定向排列的 M-Sr 铁氧体中空纤维的磁滞回线, 饱和磁化强度没有明显的变化, 剩磁比 > 0.5. 当纤维平行于磁场时, 纤维的矫顽力为 391.66kA/m,

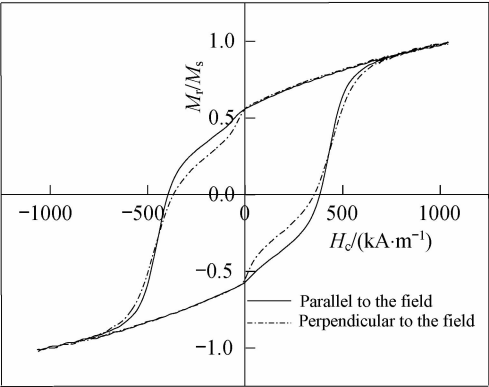


图 8 定向排列的 M-Sr 铁氧体中空纤维的磁滞回线
Fig. 8 Hysteresis loops of the aligned M-Sr ferrite hollow fibers

纤维与磁场垂直时, 矫顽力降为 358.72kA/m, 二者相差 32.94kA/m. 矫顽力的差异应主要来源于纤维的形状各向异性.

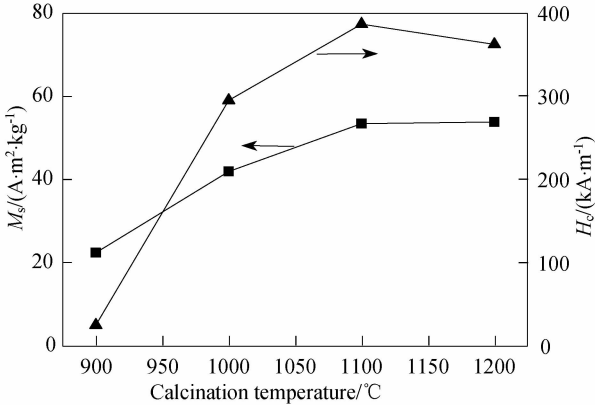
3 结论

- 1) 以柠檬酸、硝酸铁及硝酸锶为主要原料, 采用有机凝胶前驱体转化法制备出了直径较为均匀, 最小可达 1μm 以下的 M-Sr 铁氧体中空纤维, 中空孔径与纤维直径之比约为 0.5 : 1.0, 晶粒形貌为六角片状, 晶粒大小与焙烧温度有关, 在几百个纳米范围内.
- 2) 当柠檬酸与金属离子的摩尔比为 1.5 : 1.0, pH=4.2 左右时, 柠檬酸根阴离子与 Fe³⁺、Sr²⁺ 离子能形成良好的线性分子结构, 此时由这些线型络合物组成的凝胶具有良好的可纺性.
- 3) M-Sr 中空纤维的磁性能与其晶粒大小密切相关, 磁滞回线具有明显的硬磁特征, 经 1100℃ 焙烧后, 制备的 M 型锶铁氧体 (SrFe₁₂O₁₉) 中空纤维的饱和磁化强度 Ms = 53.5A · m²/kg, 矫顽力 Hc = 386.96kA/m, 而在垂直和平行磁场的定向中空纤维的矫顽力相差 32.94kA/m.

参考文献:

[1] Capraro S, Berre M L, Chatelon J P, et al. *Sensors and Actuators A*, 2004, **113**(3): 382-386.
[2] Jotania B, Khomane R B, Chauhan C C. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2008, **320**(6): 1095-1101.
[3] Radwan M, Rashad M M, Hessien M M. *J. Mater. Pro. Technol.*, 2007, **181**(1/2/3): 106-109.
[4] Nikkhah-Moshaie R, Ataie A, Seyyed S A. *J. Alloys Comp.*, 2007, **429**(1/2): 324-328.
[5] Hsiang Hsing-I, Chang Chia-Hou. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004, **278**(1/2): 218-222.
[6] Wang J F, Ponton C P, Harris I R. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2006, **298**(2): 122-131.

图 7 不同温度焙烧的 M-Sr 铁氧体中空纤维的磁性能
Fig. 7 Magnetic properties of the M-Sr ferrite hollow fibers calcined at different temperatures



- [7] Woltza S, Hiergeist R, Gornertb R, *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.*, 2006, **298**(2):7-12.
- [8] Hessien M M, Rashad M M, El-Barawy K. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2008, **320**(3/4):336-343.
- [9] 赵文俞, 张清杰, 李 鹏. 硅酸盐学报, 2003, **31**(1):20-26.
- [10] 黄 英, 杜朝峰, 秦秀兰. 材料研究学报, 2007, **21**(3): 324-328.
- [11] Wang Yongfei, Li Qiaoling. *J. Alloys Comp.*, 2008, **357**(1): 386-388.
- [12] Pullar R C, Taylor M D, Bhattacharya A K. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2002, **22**(12):2039-2045.
- [13] Zhang C Y, Shen X Q, Zhou J X, *et al.* *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2007, **42**(1): 95-100.
- [14] 向 军, 沈湘黔, 朱永伟 (XIANG Jun, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2008, **23**(5):1005-1010.
- [15] Carrillo F, Colom X, Sunol J J, *et al.* *European Polymer Journal*, 2004, **40**(1): 2229-2234.
- [16] 沈地言. 红外光谱法在分子研究中的应用. 北京:科学出版社, 1982.
- [17] Nakamoto K. 黄德如, 旺仁庆, 译. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱. 北京:化学出版社, 1986.
- [18] Shen Xiang-qian, Cao Kai, Zhou Jian-xin, *et al.* *Transactions of Non-ferrous Metals Society of China*, 2006, **16**(5):1003-1008.
- [19] Yu Hsuan-Fu, Liu Pei-Chi. *J. Alloys Comp.*, 2006, **416**(1/2): 222-227.
- [20] 龚彩荣. 纳米结构的含铁氧化物纤维的制备与表征. 济南:山东大学博士论文, 2006: 58-59.
- [21] Wartewig P, Krause M K, Esquinazi P, *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999, **192**(1): 83-99.
- [22] Dho J, Lee E K, Park J Y, *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.*, 2005, **285**(1):164-168.