Vol. 18, No. 8 Aug.,2002

层状前体镁铁水滑石及磁性材料的制备及表征

周 形¹ 战可涛¹ 李 峰¹ Evans D.G.¹ 段 雪^{*,1} 张密林² (¹北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室,北京 100029) (²哈尔滨工程大学,哈尔滨 150001)

本文提出了利用镁铁水滑石作为磁性材料前体再经高温焙烧制备尖晶石型铁氧体的思路,深入研究了水滑石的制备工艺 及结构性能并初步探讨了其焙烧后的磁学性能。由共沉淀法合成了 Mg/Fe 摩尔比为 2,3,4,6 的镁铁水滑石,XRD 结果表明随 镁铁比增大、晶化温度的升高及晶化时间的延长,水滑石的晶体结构规整性增强;热重-差热结果显示镁铁水滑石的分解有两 个过程,随着镁铁比增大,水滑石的热稳定性提高。高温焙烧后的镁铁水滑石具有较好的磁学性能。

关键词:	镁铁水滑石	共沉淀	热分解	磁性
分类号:	064			

铁氧体是近几十年来发展迅速的一种新型非金 属磁性材料, 它既具有强磁性, 又具有很高的电阻 率,在交流、特别是高频条件下使用,具有优良的性 能, 广泛应用在无线电技术、雷达技术、计算机技术 等,促进了电子技术的发展。铁氧体的传统制备工 艺主要有化学共沉淀法、盐类分解法、喷雾煅烧法 等11.21。本室通过对阴离子层状材料 - 水滑石的多年 研究 [3-5], 萌发了利用水滑石作为磁性材料前体来 制备铁氧体的构想,即利用水滑石层板化学组成的 可设计性,将潜在的磁性物种引入主体层板,而后经 高温焙烧制备尖晶石型的铁氧体。以水滑石为磁性 材料前体符合化学共沉淀方法的原理、高温焙烧后 的水滑石不仅具有磁性, 而且可以保留其作为层状 材料的历史痕迹,为磁性材料的性能优化及功能多 样化提供了前提条件。水滑石作为磁基础原料[6]的 研究对磁性材料开发新的应用领域具有重要意义, 因而深入了解水滑石的结构及性质对制备此类材料 及其应用至关重要[7.8]。本文将铁作为潜在的磁性物 种,采用双滴共沉淀法^[9]合成了一系列镁铁水滑石, 通过 X 射线衍射、红外光谱及热重 - 差热对其进行 了表征、并对焙烧后的水滑石进行了磁学性能的测 试,为进一步制备出性能优良的磁性材料提供必要

的理论依据。

1 实验部分

药品:

Na₂CO₃(A. R.) 北京北化精细化学品有限公司

NaOH(A. R.) 北京北化精细化学品有限公司 Fe(NO₃)₃·9H₂O(A. R.) 北京益利精细化学 品有限公司

Mg(NO₃)₂・6H₂O(A.R.) 天津市天大化工实验 厂

1.1 镁铁水滑石的合成

取一定量的 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O([Mg²⁺] = 0.8mol ·L⁻¹)和 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O(Mg/Fe 摩尔比分别为 2, 3, 4 和 6) 溶于去离子水中配成盐溶液,将 Na₂CO₃ ([CO₃²⁻] = 2[Fe³⁺]) 和 NaOH([OH⁻]/([Fe³⁺] + [Mg²⁺]) = 1.6) 按一定比例溶于去离子水中配成碱 溶液。将两溶液同时滴加到装有去离子水的三口烧 瓶中,控制滴加速率为 200mL · h⁻¹,搅拌,后将浆液 在一定温度下晶化一段时间,过滤,洗涤,干燥,得到 镁铁水滑石(Mg-Fe-LDH)。

1.2 水滑石的表征

用日本岛津 XRD-6000 型 X- 射线粉末衍射仪

收稿日期:2002-02-21。收修改稿日期:2002-04-30。 国家自然科学基金资助项目(No. 20076003)。

^{*} 通讯联系人。E-mail: duanx@buct. edu. cn

第一作者:周 形,女,23岁,研究生;研究方向:无机功能材料。

• 778 •

无机化学学报

第18卷

(Cu Kα 射线)表征其晶体结构;采用北京光学仪器 厂 PCT-1A 型差热天平(升温速率 10℃・min⁻¹)测 得样品的 TG-DTA 曲线;用 Vector22 型傅立叶变换 红外光谱仪测得样品的红外谱图;采用美国 LDJ-9600 型振动样品磁强计测试样品的磁学性 能。

2 结果与讨论

2.1 不同配比 Mg-Fe-LDH 的合成研究

图 1 为不同配比 Mg-Fe-LDH 的 XRD 谱图。可 以看出,在相同方法及条件下制备的镁铁水滑石随 着镁铁比的增加,水滑石的特征峰逐渐增强且尖锐, 表明其规整性提高。这可能是因为共沉淀形成层结 构后,三价金属阳离子的极化作用较大,定向排列困 难,不易形成晶形沉淀。所以在同一制备条件下,随 着铁含量的减小,晶形相对变得较为规整。



Fig. 1 XRD patterns of Mg-Fe-LDH (aging time 0. 5h, aging temperature 40°C)

根据不同配比 Mg-Fe-LDH 的 XRD 数据、确定 了它们各自的层板结构和晶胞参数,如表 1 所示。可 以看出,(003)晶面衍射峰及其两个高级衍射峰的 *d* 值之间均存在良好的倍数关系,表明样品具有较为 理想的层状结构。以相同方法和条件制备的镁铁水 滑石随着镁铁比的增加,(003)晶面层间距呈增大的 趋势,(110)晶面参数基本保持不变。这是由于 *d*(110) 和 *a* 反映了(110)晶面的原子排列密度,它们与该 晶面中的原子组成 Mg/Fe 比有关,由于 Mg²⁺半径 与 Fe³⁺半径相近,而所带电荷数少,随着 Mg/Fe 比 增大,晶面原子排列密度不变,层板正电荷密度降 低。一方面,*a* 和 *d*(110)随镁铁比增大保持恒定;另一 方面,层板正电荷密度降低使(003)晶面间相互作用 力减弱,晶面间距 *d*(003)随之增大。

ৰহ ।	个内能比 Mg-re-LDn 的层似结构及相胞多数
Table 1	Indexing of XRD Patterns for LDH with Different
	Mg/Fe Ratios

8				
Mg/Fe ratio/(mol/mol)	2	3	4	6
$d_{(003)}$ / Å	7.715	7.735	7.746	7.797
$d_{(006)}$ / Å	3.853	3.867	3.903	3.978
d(009)∕Å	2.619	2.615	2.618	2.620
$d_{(110)}$ / Å	1.553	1.554	1.554	1.553
lattice parameter a∕Å	3.106	3.108	3.108	3.106
lattice parameter c/Å	23.278	23. 314	23.406	23.613

2.2 制备条件的影响

图 2 为不同晶化时间镁铁水滑石的 XRD 谱 图。可以看出,随着晶化时间的延长,水滑石的特征 峰逐渐增强且尖锐,表明晶体的规整性提高。



Fig. 2 XRD patterns of Mg-Fe-LDH $(Mg/Fe = 3, aging temperature 40^{\circ}C)$

表 2 为不同晶化时间 Mg-Fe-LDH 的层板结构 及晶胞参数。可以看出,随着晶化时间的延长,水滑 石的晶胞参数 a 基本不变,晶胞参数 c 呈增大的 趋势,表明水滑石的晶体结构渐趋完整。这是由 于,Fe(OH)₃的溶度积常数($K_{sp} = 4 \times 10^{-38}$)远小于 Mg(OH)₂的溶度积常数($K_{sp} = 1.8 \times 10^{-11}$),即相同 条件下,Fe³⁺更易沉淀完全。晶化时间短时,远未达 到氢氧化物沉淀平衡,残留在溶液中的 Mg²⁺相对较 多;随着晶化时间的延长,Mg²⁺持续从溶液中沉淀,

表 2	不	同晶化时间] Mg-Fe	-LDH	的层板	结构及	晶胞参	シ数
Table	2	Indexing o	f XRD	Patter	ns for	Mg-Fe-	LDH	with
		Different A	ging P	eriods				

aging time∕h	0.5	1	3	6
d(003)/Å	7.735	7.724	7.715	7.717
$d_{(006)}$ / Å	3.867	3.879	3.887	3.890
d(009)∕Å	2.615	2.621	2.624	2.630
$d_{(110)}$ / Å	1.554	1.554	1.554	1.554
lattice parameter a /Å	3.108	3.108	3.108	3.108
lattice parameter c/Å	23.314	23.345	23. 361	23.387

· 779 ·

层板上的 Mg²⁺增多, 沉淀产物的 Mg/Fe 比增大, 晶面原子排列密度不变, 层板正电荷密度降低, 因而晶胞参数 a 基本保持不变, 晶胞参数 c 逐渐增大。

由晶体生长动力学可知,晶化温度是影响晶体 生长的重要因素。图 3 为不同晶化温度镁铁水滑石 的 XRD 谱图。可以看出,随着晶化温度的升高,水滑 石的特征峰逐渐增强且尖锐,表明晶体结构渐趋完 整。



表 3 为不同晶化温度 Mg-Fe-LDH 的层板结构 及晶胞参数。水滑石的晶胞参数 c 随着晶化温度的 升高逐渐增大,而晶胞参数 a 基本保持不变。如前 所述,相同条件下, Fe³*较 Mg²*更易沉淀完全,晶化 温度低时,晶体生长速率慢,残留在溶液中的 Mg²* 相对较多;晶化温度升高,晶体生长速率加快, Mg²* 持续从溶液中沉淀,直至达到相应氢氧化物的沉淀 溶解平衡,即沉淀产物的 Mg/Fe 比逐渐增大,晶面 原子排列密度不变,层板正电荷密度降低,晶胞参数 a 基本不变,晶胞参数 c 呈增大的趋势,表明水滑石 的结构逐渐趋于规整。

表 3 不同晶化温度 Mg-Fe-LDH 的层板结构及晶胞参数 Table 3 Indexing of XRD Patterns for Mg-Fe-LDH with Different Aging Temperature

40	60	80	100
7.735	7.804	7.782	7.860
3.867	3.902	3.940	3.988
2.615	2.624	2.627	2.621
1.554	1.555	1.556	1.556
3. 108	3.110	3.112	3. 112
23. 314	23. 480	23. 543	23.699
	40 7. 735 3. 867 2. 615 1. 554 3. 108 23. 314	40 60 7.735 7.804 3.867 3.902 2.615 2.624 1.554 1.555 3.108 3.110 23.314 23.480	40 60 80 7. 735 7. 804 7. 782 3. 867 3. 902 3. 940 2. 615 2. 624 2. 627 1. 554 1. 555 1. 556 3. 108 3. 110 3. 112 23. 314 23. 480 23. 543

2.3 Mg-Fe-LDH 结构稳定性研究

图 4 为焙烧前后的 Mg-Fe-LDH 的 XRD 谱图,

200℃时仍存在水滑石的晶相,但部分衍射峰的角度 发生了漂移,即200℃焙烧不足以破坏水滑石的层 状双羟基结构,这与后面热分析结果相吻合。随着焙 烧温度的升高,羟基和碳酸根阴离子脱除,LDH逐 渐从层状结构过渡到类似 MgO 的晶体结构, 还有微 量的 MgFe₂O₄ 晶体产生。500℃以下未发现明显与 Fe³⁺有关的晶体, 由此推测大部分 Fe³⁺仍以无定型 的形式存在,分散于 MgO 的晶格中,即 Fe³⁺部分占 据了 MgO 晶格中 Mg²⁺的位置,而不破坏 MgO 的原 有结构。当700℃时,镁铁复合氧化物分相,出现氧 化镁晶相和镁铁尖晶石晶相、且随着焙烧温度的升 高,其衍射峰强度增强,表明结晶度提高。图5为经 不同温度焙烧后水滑石的红外谱图。1350cm⁻¹处的 CO32-吸收峰强度随着焙烧温度的升高而减弱, 至 900℃焙烧基本消失。此外,700℃以下焙烧的镁铁水 滑石红外谱图中 3400cm⁻¹ 和 1350cm⁻¹ 左右的羟基 振动吸收峰仍然存在、表明焙烧后的样品中仍留有 部分羟基和水,可能存在与晶格空隙中。但900℃培 烧后的样品仍存在羟基的振动吸收峰,这可能是因 为红外测试不是在原位条件下,样品 900℃焙烧后 又吸水。在1000cm⁻¹附近出现了金属阳离子的振动 吸收峰,且温度越高越强烈,这两个吸收峰与形成复 合金属氧化物的结构有关。

通过热重 - 差热考察镁铁水滑石的热稳定性, 对上述结论进行了定量分析。图 6 为不同配比镁铁 水滑石的 TG-DTA 曲线。

由 TG-DTA 曲线看出, Mg-Fe-LDH 的 DTA 曲线 存在两个独立的吸收峰, 对应的 TG 曲线有两个明 显的失重台阶。根据文献结果^[10,11], 第一阶段失重是 由于失去层间的结构水引起的, 第二失重阶段是层



图 4 焙烧前后 Mg-Fe-LDH 的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of Mg-Fe-LDH before and after calcination (Mg/Fe = 3, aging time 0.5h)



- 图 5 焙烧前后镁铁水滑石的 IR 谱图
- Fig. 5 FT-IR spectra of Mg-Fe-LDH before and after calcination (Mg/Fe = 3, aging time 0.5h)



图 6 Mg-Fe-LDH(Mg/Fe = 3)与空气下的 TG-DTA 曲线 Fig. 6 TG-DTA curves of Mg-Fe-LDH with Mg/Fe(Mg/Fe = 3)

间 CO32-和层板上 OH-分解的结果。

表 4 为镁铁水滑石热分解数据表。可以看出,当 脱除层间水时,随着 Mg/Fe 比的增加,脱水峰温略 呈下降趋势。这主要是因为 Mg/Fe 比增加,层板电 荷密度降低,减弱了层间水分子的氢键作用及水分 子与层间碳酸根离子的相互作用。同时可以看出, 层板羟基及碳酸根的脱除温度随 Mg/Fe 比的增加 呈明显上升的趋势,这说明,随着铁含量的减少, LDH 对羟基和碳酸根的结合力增强,碳酸根和羟基 不易脱除,即 LDH 的热稳定性提高。这与前述 XRD 的分析结果是一致的:随着 Mg/Fe 比增大,晶体结 构的规整性增强,其热稳定性随之提高。因此可以

Table 4 Data of Thermal Decomposition for Mg-Fe-LDH

Mg/Fe ratio/(mol/mol)	2	3	4	6
$T_m(\mathrm{DTA}(1)) / ^{\circ}\mathbb{C}$	184	183	181	175
$\underline{T_{m}(\text{DTA}(2))} / ^{\circ} C$	353	370	367	374

根据水滑石的这一热分解特征,可以在一定范围内 控制 Mg/Fe 比,从而调节 Mg-Fe-LDH 的热稳定性。

2.4 Mg-Fe-LDH 高温焙烧后的磁学性能

图 7 为不同配比的 Mg-Fe-LDH(晶化时间 0.5h,晶化温度40℃)经高温焙烧后的磁滞回线。可 以看出,焙烧后的镁铁水滑石具有磁性。这一结果充 分验证了本文提出的设想,即通过具有层状结构的 水滑石前体制备磁性材料。



图 7 Mg-Fe-LDH(Mg/Fe=3)900℃ 焙烧样的磁滞回线

Fig. 7 Hysteresis loop of Mg-Fe-LDH(Mg/Fe = 3) calcined at 900° C

如前所述,高温焙烧后所得到的样品为 MgO 和 MgFe₂O₄ 尖晶石的混合物。MgFe₂O₄ 是亚铁磁材料、 具有强磁性,而 MgO 没有磁性,此外 MgO 的存在 对 MgFe₂O₄ 的磁化取向起阻碍作用,因此焙烧产 物的比饱和磁化强度($\sigma_s = 15.48$ emu·g⁻¹)小于纯 MgFe₂O₄ 结构的比饱和磁化强度($\sigma_s = 27$ emu·g⁻¹, t = 20°C)^[1]。可利用 MgO 与 MgFe₂O₄ 的化学性质不 同将其分离以提高焙烧产物的磁学性能。由于 MgFe₂O₄ 是混合物磁性的唯一来源,其理论比饱和 磁化强度可表示为:

 $\sigma_{\mathrm{S}_{\mathrm{supera}}} = \sigma_{\mathrm{sum}} [(m_{\mathrm{MgFe_1O_4}} + m_{\mathrm{MgO}}) / m_{\mathrm{MgFe_1O_4}}]$

假设 1mol Mg/Fe 比为 n 的水滑石经高温焙烧,其产物为0.5mol MgFe₂O₄和(n-0.5)mol MgO, 且二者的分子量分别为 200g · mol⁻¹和 40g · mol⁻¹,代入上式即可计算出不同配比的镁铁水滑石 焙烧产物中 MgFe₂O₄的理论比饱和磁化强度,结果 见表 5。

从表 5 的计算结果可以看出焙烧产物在筛除

表 5 焙烧产物中 MgFe₂O₄的比饱和磁化强度 Table 5 Specific Saturation Magnetization of MgFe₂O₄

among Calcined Sample

Mg/Fe ratio before calcination /(mol/mol)	2	3	4	6
$\sigma_{\bullet} (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$	17.63	15.48	14.18	11.17
$\sigma_{m_{rac}}/(\mathrm{emu} \cdot \mathrm{g}^{-1})$	28.21	30. 96	34.03	35.74

MgO 后,其理论比饱和磁化强度大幅度提高。计算 结果超出理论值,这主要是因为在水滑石的合成过 程中,由于 Mg²⁺较 Fe³⁺沉淀慢,水滑石层板上的实 际 Mg/Fe 比小于投料比,其焙烧产物中 MgO 的含 量 也必然小于理论含量,因而计算值大于纯 MgFe₂O₄结构的比饱和磁化强度。由此可见,以水滑 石为前体制备的铁氧体在经过后处理后可具有良好 的磁学性能。

3 结 论

结合上述结果可得出以下结论:

(1) 成功合成了配比分别为 2, 3, 4, 6 的镁铁水 滑石,随着镁铁比的增大,水滑石晶体结构的规整性 增强。

(2)随着晶化时间的延长及晶化温度的升高, 水滑石晶体的规整性提高,晶体结构趋于完整。

(3) 热重 - 差热结果显示镁铁水滑石的热分解 有两个过程, 且随着镁铁比的增大, 水滑石的热稳定 性提高。

(4)磁学性能表明,高温焙烧后的镁铁水滑石 具有磁性,即可以通过水滑石为前体制备铁氧体磁 性材料。

参考文献

- [1] ZHANG Shi-Yuan(张世远) Magnetic Materials Fundament (磁性材料基础), Beijing: Science Press, **1988**.
- [2] ZHOU Zhi-Gang(周志刚) Ferrite Magnetic Materials(铁氧, 体磁性材料), Beijing: Science Press, 1981.
- [3] XIE Hui(谢 晖), JIAO Qing-Ze(矫庆泽), Evans D. G., DUAN Xue(段 雪) Yingyong Huaxue(Chinese Journal of Applied Chemistry), 2001, 18(1), 68.
- [4] XU Guo-Zhi(许国志), GUO Can-Xiong(郭灿雄), DUAN Xue(段 雪), JIANG Chuan-Geng(姜传庚) Yingyong Huaxue(Chinese Journal of Applied Chemistry), 1999, 16 (3), 46.
- [5] XU Guo-Zhi(许国志), LI Lei(李 蕾), ZHANG Chun-Ying(张春英), Evans D. G., DUAN Xue(段 雪) Yingyong Huaxue(Chinese Journal of Applied Chemistry), 1999, 16(5), 104.
- [6] Lee C. F., Thompson M. E. Inorg. Chem., 1991, 30, 4.
- [7] DU Yi-Bo(杜以波), HE Jing(何 静), LI Feng(李 峰), Evans D. G., DUAN Xue(段 雪), WANG Zuo-Xin(王作 新) Yingyong Kexue Xuebao (Chinese Journal of Applied Science), 1998, 16(3), 349.
- [8] DU Yi-Bo(杜以波), HE Jing(何 静), LI Feng(李 峰), Evans D. G., DUAN Xue(段 雪), WANG Zuo-Xin(王作 新) Beiing Huagong Daxue Xuebao (Journal of Beijing University of Chemical Technology), 1997, 24(3), 76.
- [9] Ulibarri M. A., Labajos F. M. Inorg. Chem., 1994, 33, 2592.
- [10] Reichle W. T. Chemtech, 1986, 16(1), 58.
- [11] Reichle W. T. J. Catal., 1986, 101, 352.

Preparation and Characterization of Magnesium-Iron Hydrotalcite as Magnetic Layered Precursor

ZHOU Tong¹ ZHAN Ke-Tao¹ LI Feng¹ Evans D. G.¹ DUAN Xue^{*,1} ZHANG Mi-Lin²

(¹ Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(² Harbin Engineering University, Harbin 150001)

This paper reports a systemic study of the preparation and structure characteristic of Mg-Fe hydrotalcite and the magnetism of the materials obtained after calcination. A series of Mg-Fe hydrotalcites with Mg/Fe molar ratio of 2, 3, 4 and 6 were synthesized by coprecipitation. XRD patterns show that by increasing the Mg/Fe molar ratio and the aging temperature and extending aging time, a well-crystallized hydrotalcite can be obtained. TG-DTA results show that the materials decompose in two stages and the thermal stabilities of the Mg-Fe hydrotalcites increase with increasing Mg/Fe molar ratio. The materials obtained by calcination at 900°C exhibit significant magnetism.

Keywords:

magnesium-iron hydrotalcite

coprecipitation

thermal decomposition

magnetism