

纳米 Zn-Co 铁氧体的固相合成及电磁损耗特性研究

陈学平¹ 庄稼^{*1} 迟燕华¹ 杨定明¹ 韩国忠² 邓元²

(¹西南科技大学材料科学与工程学院, 绵阳 621002)

(²信息产业部磁性产品质量监督检验中心, 绵阳 621000)

摘要: 采用 NH_4HCO_3 与 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 进行室温固相反应制得前驱物, 经微波加热处理后, 进而热分解分别制得复合氧化物 ZnFe_2O_4 、 CoFe_2O_4 和 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 。由激光粒度分析仪、XRD 和 SEM 表征; 获得了颗粒分布比较均一、平均粒度为 65 nm 左右、立方晶系尖晶石结构的纳米铁氧体粉体。经测试样品的相对介电常数和相对磁导率后, 研究了它们的电磁损耗特性。结果表明: $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 在 100~1 800 MHz 内比另外两种铁氧体具有更好的电磁损耗特性。

关键词: 纳米 Zn-Co 铁氧体; 固相合成; 微波加热; 电磁损耗

中图分类号: 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2005)03-0337-07

Synthesis by Solid-state Reaction and Electromagnetic Loss Property of Nanometer Zn-Co Ferrite

CHEN Xue-Ping¹ ZHUANG Jia^{*1} CHI Yan-Hua¹ YANG Ding-Ming¹ HAN Guo-Zhong² DENG Yuan²

(¹Institute of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621002)

(²The MII Quality Inspection and Test Center for Magnetic Products, Mianyang 621002)

Abstract: The precursors of $\text{Zn}_3(\text{OH})_4\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}(\text{OH})_3$ for Zn-Co Ferrite were prepared by solid-state reaction at room temperature and characterized by TG-DSC. The nanometer $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.5, 1$) were obtained by microwave heating and thermolysis between 550~600 °C and were studied by Laser Granularity Analyzer, XRD, SEM. The electromagnetic loss property was studied by the relative dielectric constant and relative magnetic permeability of the above three ferrites. The results show that the composite ferrite $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ has a better electromagnetic loss property at 100~1 800 MHz.

Key words: nano zinc-cobalt ferrite; solid-state synthesis; microwave heating; electromagnetic loss

纳米材料(1~100 nm)由于具有量子尺寸效应、宏观量子隧道效应以及界面效应等作用,使其在光、电、磁等物理性质发生质的变化,不仅磁损耗增大,而且兼具吸波、透波、偏振等多种功能,并且可以与结构复合材料或结构吸波材料复合。纳米吸波材料在具有良好的吸波性能的同时,兼备了宽频带、兼容性好、质量轻、厚度薄等特点,是一种极有发展前途的隐身材料。美国已研制出一种称作“超黑粉”的纳

米吸波材料,其对雷达波的吸收率高达 99%,目前正在研究覆盖厘米波、毫米波、红外、可见光等波段的纳米复合材料。纳米铁氧体吸波材料不仅具有铁氧体的良好的磁损耗和介电损耗特性,又能克服其密度大、吸收频带窄、温度稳定性差等不足,是一种极有良好前途的微波吸收材料^[1~3]。为了加速我国防现代化,设计和研究纳米吸波材料有着极其重要的战略意义。

收稿日期:2004-08-16。收修改稿日期:2004-11-10。

国家自然科学基金资助项目(No.20271042)。

*通讯联系人。E-mail: zj@swust.edu.cn

第一作者:陈学平,男,27岁,在读硕士研究生;研究方向:纳米技术与无机合成。

在纳米铁氧体的制备中,目前采用的比较多的方法有溶胶-凝胶法^[4-6]和共沉淀法^[7,8]等。低热固相法是近年来兴起的一种制备纳米材料的新方法^[9-12],与前面的方法相比较,此法具有制备条件温和,原料来源广、价格低廉,方法简单、方便、易操作、产率高等特点。在纳米材料的制备中,微波加热近年来也受到了人们的关注,与常规加热相比较,微波加热能大幅度加快反应速度,且加热均匀,能减小温度梯度对纳米粒子均匀性的影响。本文采用室温固相反应,结合微波加热,制备了 ZnFe_2O_4 、 CoFe_2O_4 和 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米铁氧体粉体,通过测试样品的相对介电常数和相对磁导率,研究了它们的电磁波吸收损耗性能,为研究新型吸波材料提供新的方法和有益的启示。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

热分析采用德国 NETZSCH 公司的 STA449 型综合热分析仪(升温速率: $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; N_2 气氛保护,流速: $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$); 粒度分析采用英国 Zetasizer3000HS 激光粒度分析仪(采用无水乙醇作分散剂); XRD 谱采用日本理学 D/max-II RB 型 X 射线衍射仪(扫描速度: $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$; $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\text{ }06\text{ nm}$); SEM 图采用英国 Leica Cambridge LTD. 的 S440 型立体扫描电子显微镜。电磁学性质采用美国 Agilent-HP4291B 型精密电磁阻抗测试仪器。

$\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4HCO_3 均为分析纯试剂。

1.2 纳米铁氧体粉体的制备

按 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{HCO}_3=1:2:9.5$ 的物质的量之比准确称取一定量试剂。在室温条件下,将 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 放入研钵中研磨混匀,然后分 3~5 次加入 NH_4HCO_3 ,充分研磨至反应完全,先用去离子水洗涤反应产物 5 次,然后用无水乙醇洗涤 3 次,自然风干,得到蓬松的混合碱式碳酸盐前驱物粉体。然后先将前驱物放入微波炉中在 600 W 条件下微波加热 10 min ,然后转入马弗炉中,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h ,获得纳米 CoFe_2O_4 粉体。编号为 1# 样。

按 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{HCO}_3=1:2:9.5$ 的物质的量之比,采用同样的方法首先得到前驱物粉体,先在同样条件下微波加热 10 min ,随后在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h ,获得 ZnFe_2O_4 纳米粉体。编号为 2# 样。

按 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}:$

$\text{NH}_4\text{HCO}_3=0.5:0.5:2:9.5$ 的物质的量之比,采用同样的方法,经微波加热,随后在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h ,获得 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粉体。编号为 3# 样。

前驱物的热分解温度均由 TG-DSC 曲线确定。

1.3 纳米铁氧体粉末的电磁学性质测定

将纳米铁氧体粉体加入少量粘结剂,分别压制成直径为 15 mm 、厚度小于 3 mm 的圆片和外径为 18.90 mm 、内径为 11.72 mm 、高度小于 10 mm 的圆环,分别用于测定 ϵ_r' (相对介电常数实部)、 ϵ_r'' (相对介电常数虚部)和 μ_r' (相对磁导率实部)、 μ_r'' (相对磁导率虚部)数据。测量频率范围为 $100\text{ MHz}\sim 1.8\text{ GHz}$ 。

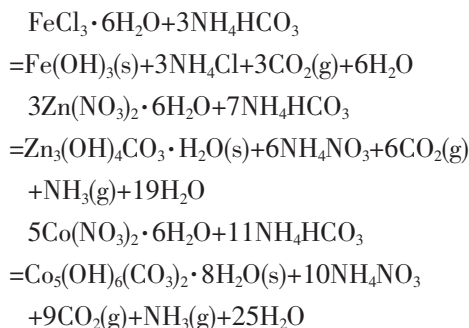
1.4 纳米粉体组分的测定

采用 EDTA 法测定锌、二安替比林甲烷分光光度法测定钴、磺基水杨酸分光光度法测定铁。

2 结果与讨论

2.1 室温固相反应制备前驱物

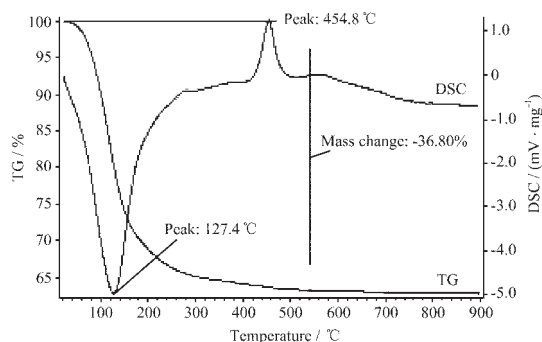
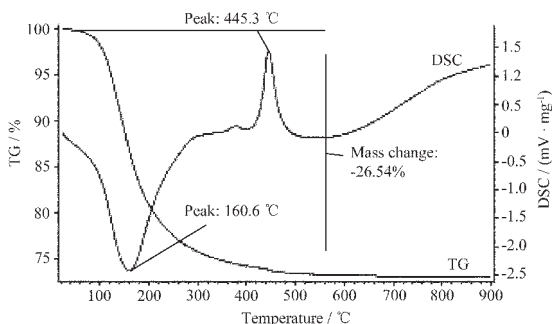
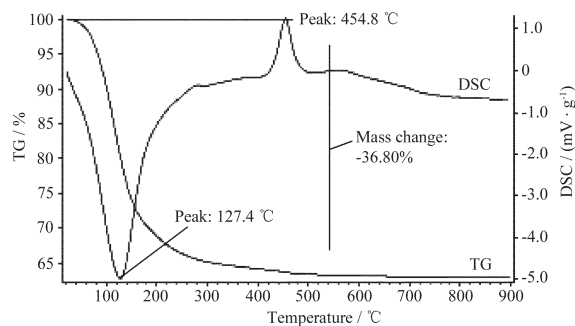
在室温条件下, NH_4HCO_3 和 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 盐发生固相反应,分别生成 $\text{Zn}_3(\text{OH})_4\text{CO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,并伴随有热量放出。体系的化学反应方程式分别为:



2.2 前驱物热分解反应

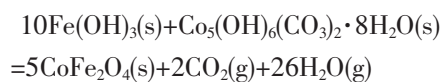
图 1 (a)、(b)、(c) 分别为 1#、2#、3# 样的前驱物的 TG-DSC 分析曲线。从图 1(a) DSC 曲线上可知, $157\text{ }^\circ\text{C}$ 处有一明显的吸热峰,该峰是前驱物分解释放出体系中的吸附水、乙醇以及结晶水所引起的。在 $372.1\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $497.7\text{ }^\circ\text{C}$ 处有两个放热峰,这是由于前驱物先发生分解,而后又相变复合成 CoFe_2O_4 所致。从该图 TG 曲线上可知, $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时,前驱物已基本分解完全,实际失重 32.39% ,与理论失重(32.16%)基本一致。由此确定 1# 样前驱物的分解温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 。对于图 1(b),在 $160.6\text{ }^\circ\text{C}$ 处有一明显的吸热峰,是失去吸附水、乙醇以及结晶水所引起的。在 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $445.3\text{ }^\circ\text{C}$ 处有两个放热峰,这也是由于前驱物分解生

成氧化物,而后又复合成 ZnFe_2O_4 所致。500 $^{\circ}\text{C}$ 时,前驱物已基本分解完全,实际失重 26.54%,与理论失重(26.44%)基本一致。由此确定 2[#] 样前驱物的分解温度为 550 $^{\circ}\text{C}$ 。3[#] 样在 455 $^{\circ}\text{C}$ 处只有一相变放热峰,说明前驱物分解和复合是一步完成的。在 520 $^{\circ}\text{C}$ 时,前驱物已基本分解完全,失重 36.80%。其实际失重大于理论失重(29.38%),这是由于前驱物中存在较

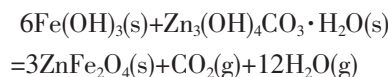
图 1(a) 1[#] 样的前驱物的 TG-DSC 曲线Fig.1(a) TG-DSC curve of sample 1[#]图 1(b) 2[#] 样的前驱物的 TG-DSC 曲线Fig.1(b) TG-DSC curve of sample 2[#]图 1(c) 3[#] 样的前驱物的 TG-DSC 曲线Fig.1(c) TG-DSC curve of sample 3[#]

多的吸附水和乙醇所致。以此确定 3[#] 样前驱物的分解温度为 550 $^{\circ}\text{C}$ 。它们的化学反应方程式分别为:

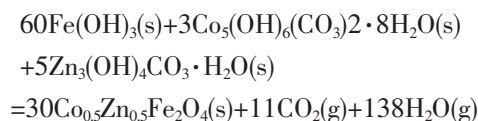
1[#] 样:



2[#] 样:



3[#] 样:



2.3 纳米粉体的化学组分及 XRD 分析

表 1 是 1[#]、2[#] 和 3[#] 三个样的化学组分分析结果,从表 1 中可知,1[#] 样的主要化学组成是 CoFe_2O_4 , 含有少量的 Fe_2O_3 ; 2[#] 样的化学组成是 ZnFe_2O_4 铁氧体; 3[#] 样是 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体。

表 1 1[#]、2[#] 和 3[#] 三个样的化学组分分析结果Table 1 Chemical composition of sample 1[#], 2[#] and 3[#]

Sample	Zn / %	Co / %	Fe / %	O / %	Chemical composition
1 [#]	0.00	24.67	48.00	27.33	97.4% CoFe_2O_4 + 2.6% Fe_2O_3
2 [#]	27.12	0.00	46.33	26.55	ZnFe_2O_4
3 [#]	13.75	12.39	29.47	29.47	$\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

图 2 (a)、(b)、(c) 分别是 1[#]、2[#]、3[#] 样的 X 射线图谱。图 2(a) 中主要是 CoFe_2O_4 的 XRD 图谱,有微弱的 Fe_2O_3 的 XRD 图谱,所以 1[#] 粉体主要为立方晶系结构的 CoFe_2O_4 ,且存在少量的 Fe_2O_3 ,这是由于在氨性条件下,碱式碳酸钴的溶解度相对比较大,在洗涤的过程中,有部分碱式碳酸钴损失所致。这与组分分析的结果相一致。在图 2(b) 中,没有铁和锌的单一氧化物的 X 射线衍射峰,说明 2[#] 粉体中无 ZnO 和 Fe_2O_3 物相存在,而是完全形成了铁和锌组成的复合氧化

物。该图与 79-1150 号 JCPDS 卡片的数据一致,表明 2[#] 粉体为立方晶系 ZnFe_2O_4 。这与组分分析的结果相一致。同样,在图 2(c) 中,也没有发现铁、钴和锌的单一氧化物的 X 射线衍射峰,因此,3[#] 粉体是由铁、钴和锌三种金属元素组成的复合氧化物,由化学分析确定该物质为 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体。从该组 XRD 图谱中还发现,三组 X 射线衍射峰的位置几乎一样,说明形成了异质同构体。以此确定,三种产物均属于立方晶系尖晶石结构的铁氧体。

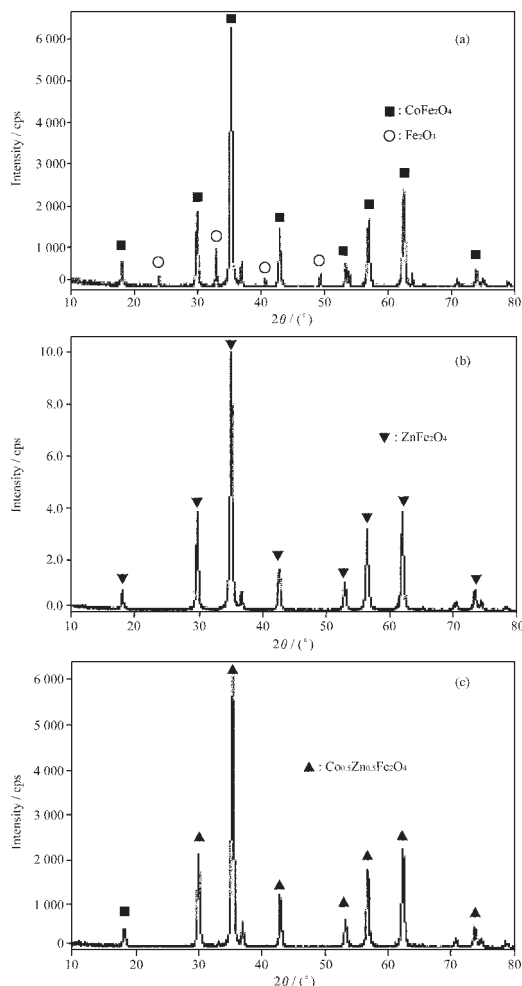


图 2 3 个样的 XRD 射图谱

Fig.2 XRD patterns of the 3 products

2.4 纳米粉体的颗粒粒度分析和 SEM 分析

图 3 是 3# 样的数量-粒度分布图。该粒度分布图属于正态分布, 粒度在 100 nm 以下的占 90% 左右。1# 和 2# 样的颗粒粒度分布图与 3# 样完全相似(在此略去), 它们的颗粒粒度在 100 nm 以下的也占

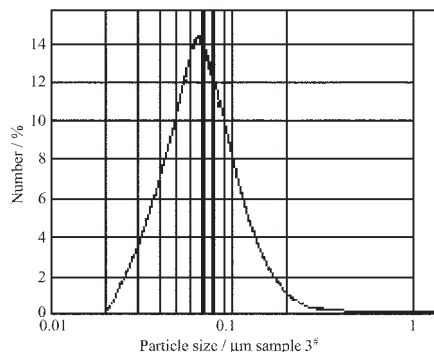


图 3 3# 样的粒度分析图

Fig.3 Size distribution for sample 3#

90% 左右。它们粒度分析的 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 值列于表 2 中。从表 2 中可以看出, 1#、2#、3# 样的平均颗粒粒度(正态分布的 D_{50} 值等于它的平均值)分别为 64 nm、65 nm、67 nm, 且它们的 D_{10} 、 D_{90} 值也相差不大, 从三个样粒度分布的一致性可以充分说明低热固相法在制备纳米铁氧体粉体中具有有良好的重现性。

表 2 1#、2# 和 3# 样的颗粒粒度分析结果

Table 2 Results of particle size analysis for sample 1#, 2# and 3#

Sample	D_{10} / nm	D_{50} / nm	D_{90} / nm
1#	34	64	120
2#	35	65	127
3#	37	67	126

图 4 是 1# 样的扫描电镜图。从该 SEM 图中可以看出 1# 样的形貌近似球形, 颗粒分布比较均匀。2# 样和 3# 样(它们的 SEM 图与 1# 样相似, 略去)的形貌与 1# 样一样近似球形。

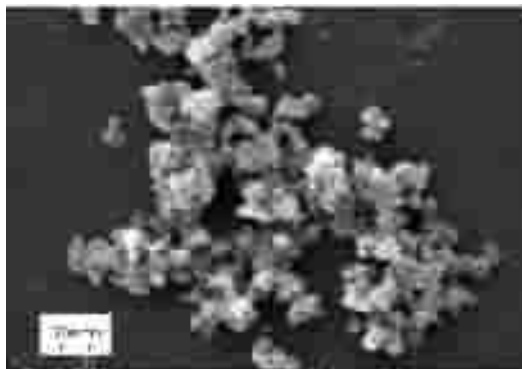


图 4 1# 样的 SEM 电镜图

Fig.4 SEM image of sample 1#

2.5 纳米铁氧体的电磁学特性

铁氧体是一类具有磁致损耗和电致损耗的双损耗特性的吸波材料。其对电磁波损耗的大小可用损耗角正切($\tan\delta$)来表示, 它包括电损耗角正切($\tan\delta_e$)和磁损耗角正切($\tan\delta_m$)^[13]。它们的计算关系式如下:

$$\tan\delta_e = \varepsilon_r'' / \varepsilon_r' \text{ 和 } \tan\delta_m = \mu_r'' / \mu_r'$$

$$\tan\delta = \tan\delta_e + \tan\delta_m = \varepsilon_r'' / \varepsilon_r' + \mu_r'' / \mu_r'$$

式中, ε_r' 和 ε_r'' 分别为材料相对复介电常数的实部和虚部; μ_r' 和 μ_r'' 分别为材料相对复磁导率的实部和虚部。由上式可见, 材料的相对介电常数的虚部和相对磁导率的虚部越大, 则材料对电磁波的吸收损耗越大, 吸收效能越好。

图 5(a)、5(b)分别是三个试样的 ε_r' 、 ε_r'' 与频率的关系曲线。从该组曲线中可以看出, 随着频率的增

大,三个试样的 ε_r' 值均在减小,而 ε_r'' 则先减小,平稳过渡一段后又增大。这表明,随着频率的增大,三个试样的电损耗性能均在增加。但在 800~1 800 MHz 的频率范围内,3# 试样的 ε_r'' 值大于另两个样,且其增幅最大。所以,在该频率范围内,3# 样具有更好的电损耗特性。

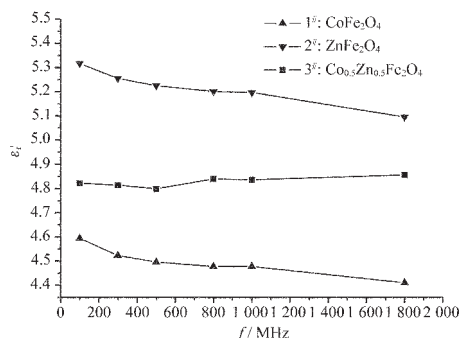


图 5(a) 相对介电常数实部与频率的关系曲线

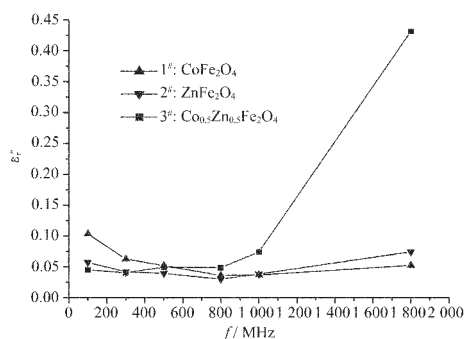
Fig.5(a) Curve of ε_r' and f for 3 samples

图 5(b) 相对介电常数虚部与频率的关系曲线

Fig.5(b) Curve of ε_r'' and f for 3 samples

图 5(c)、5(d) 分别是它们的 μ_r' 、 μ_r'' 与频率的关系曲线。从该组曲线中可以看出,随着频率的增大,三个试样的 μ_r' 和 μ_r'' 值均在增大,但 1# 和 2# 样的 μ_r' 增幅和 μ_r'' 的增幅均较小,而 3# 样的 μ_r'' 增幅明显大于 μ_r' 的增幅。这表明,随着频率的增大,1# 和 2# 样

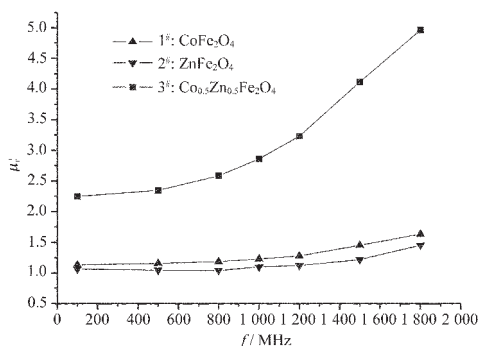


图 5(c) 相对磁导率的实部与频率的关系曲线

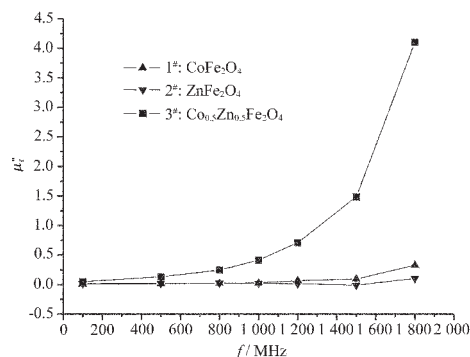
Fig.5(c) Curve of μ_r' and f for 3 samples

图 5(d) 相对磁导率的虚部与频率的关系曲线

Fig.5(d) Curve of μ_r'' and f for 3 samples

的磁损耗性能几乎保持不变,而 3# 样增加明显,且 3# 样的 μ_r' 和 μ_r'' 值均大于 1# 和 2# 样,这表明在该频率范围内 3# 样的磁损耗性能优于另两个样。

图 5(e) 是它们的电损耗角正切 ($\tan\delta_e$) 与频率的关系曲线,从该曲线中可以看出,在 100~800 MHz 的频率范围内,三个样的电损耗角正切相差不大,1# 样略大一些。在 800~1 800 MHz 的频率范围内,1# 和 2# 样的 $\tan\delta_e$ 的相差不大,而 3# 样的明显大于它们,且随着频率的增大,3# 样的 $\tan\delta_e$ 增幅显著大于 1# 和 2# 样。所以,在该频率范围内,3# 样的电损耗特性优于 1# 和 2# 样,且随着频率的增大,该特性越突出。这与图 5(a)、(b) 得出的结论一致。

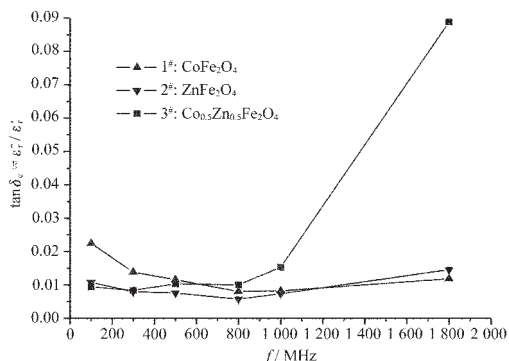


图 5(e) 电损耗角正切与频率的关系曲线

Fig.5(e) Curve of $\tan\delta_e$ and f for 3 samples

图 5(f) 是它们的磁损耗角正切 ($\tan\delta_m$) 与频率的关系曲线。从该曲线中可以看出,在 100~1 800 MHz 的频率范围内,随着频率的增大,3# 样的磁损耗角正切在增大,且增加的幅度也逐渐增大。而 1# 和 2# 样在 100~1 000 MHz 内几乎保持不变,随后略有增加。在该频率范围内,3# 样的磁损耗角正切大于另两个样,且随着频率的增加,其差值越大。这表明,在 100~1 800 MHz 内,3# 样具有良好的磁损耗特性,且随着频率的增加,该性能越突出。这与图 5(c)、(d) 得

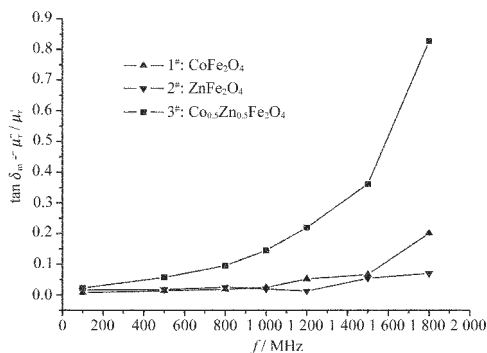


图 5(f) 磁损耗角正切与频率的关系曲线

Fig.5(f) Curve of $\tan \delta_m$ and f for 3 samples

出的结论一致。

图 5(g)是损耗角正切($\tan \delta$)与频率的关系曲线。从中可以看出,在 100~1 800 MHz 的频率范围内,3# 样的损耗角正切随着频率的增大而增大,且增加的幅度也在逐渐增大。1# 和 2# 样的损耗角正切在 100~1 000 MHz 内几乎保持不变,随后略有增加,在 100~1 800 MHz 内,3# 样的 $\tan \delta$ 值大于 1# 和 2# 样,且随着频率的增加,其增幅的差值越大。这表明,3# 样对电磁波的吸收损耗性能优于 1# 和 2# 样,且随着频率的增大而增加。

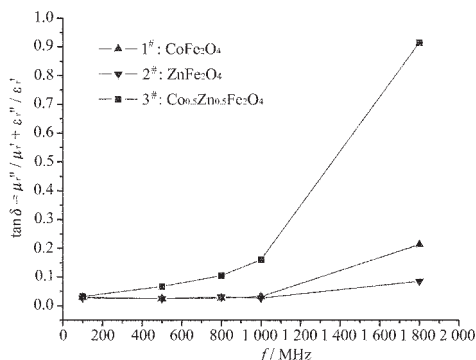


图 5(g) 损耗角正切与频率的关系曲线

Fig.5(g) Curve of $\tan \delta$ and f for 3 samples

2.6 电磁学特性差异分析

Fe、Co、Zn 都属于第四周期的过渡金属元素,它们的主要区别在于 d 电子层容纳的电子数不同,从而表现出不同的性质差异。 Co^{2+} 的 d 电子层容纳了 7 个电子,其中有 3 个单个电子,因此,它的电子自旋磁矩为 $3 \mu_B$,是一种磁性金属离子,而 Zn^{2+} 的 d 电子层填满,无单个电子,因此,它的电子自旋磁矩为 0,是一种非磁性金属离子。 Fe^{3+} d 电子层呈半充满状态,该电子层有 5 个单电子,它的电子自旋磁矩为 $5 \mu_B$,是一种磁性很强金属离子。

铁氧体的电磁学特性主要取决于金属阳离子的

分布。在尖晶石结构的铁氧体中,氧离子按立方紧密堆积排列,金属离子则分布在氧离子的间隙中,这种间隙分为四面体(A 位)和八面体间隙(B 位)。在 2# ZnFe_2O_4 中,由于 Zn^{2+} 占据 A 位的能力大于 Fe^{3+} ,因此,阳离子的分布情况为: $(\text{Zn}^{2+})[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ (其中,() 代表 A 位,[] 代表 B 位),形成正型尖晶石铁氧体。由于 B-B 的超交换作用, ZnFe_2O_4 的每个分子饱和磁矩为 0。而 1# CoFe_2O_4 则正好相反,由于 Co^{2+} 占据 A 位的能力小于 Fe^{3+} ,因此, CoFe_2O_4 的阳离子分布情况为: $(\text{Fe}^{3+})[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$,形成反型尖晶石铁氧体,其每个分子的理论饱和磁矩为 $3 \mu_B$ 。所以, CoFe_2O_4 铁氧体具有良好的电磁性能。对于 3# $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体,由于阳离子占据 A 位的能力大小顺序为: $\text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Co}^{2+}$,所以,在 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体中,阳离子分布情况为: $(\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}^{3+}_{0.5})[\text{Co}^{2+}_{0.5}\text{Fe}^{3+}_{1.5}]\text{O}_4$,形成尖晶石型复合铁氧体,它的每个分子的理论饱和磁矩为 $6.5 \mu_B$,其电磁学性能更强。从理论上分析可知, $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的电磁学性能优于 CoFe_2O_4 和 ZnFe_2O_4 ,这与我们的试验结果一致。

3 结 论

(1) 本文采用低热固相法,结合微波加热,制得了形貌近似球形、颗粒分布比较均匀、平均颗粒粒度在 65 nm 左右的立方晶系尖晶石结构 CoFe_2O_4 、 ZnFe_2O_4 、 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的纳米铁氧体粉体。证明该方法在制备纳米复合铁氧体中具有简单、易行、可靠等优点。

(2) 通过测试和研究它们的电磁学性质(ϵ_r' 、 ϵ_r'' 和 μ_r' 、 μ_r''),结果表明:在 100~1 800 MHz 内, $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的电损耗特性随频率增加较快,其 $\tan \delta_e$ 增幅明显大于 CoFe_2O_4 和 ZnFe_2O_4 的。而 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的磁损耗特性均大于 CoFe_2O_4 和 ZnFe_2O_4 ,且随着频率的增加,它们的差值越大。所以总体来讲,由于其结构差异,纳米 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 复合铁氧体在 100~1 800 MHz 内具有良好的电磁波吸收损耗特性,且随着频率的增加,该性能越强。作为该频段的吸波材料具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] Panda R N, Shih J C, Chin T S. *J. Magn. Magn. Mate.*, **2003**,**257**:79~86
- [2] Pignard S, Vincent H, Flavin E, et al. *J. Magn. Magn. Mate.*, **2003**,**260**:437~446

- [3] Kin O Low, Frank R Sale. *J. Magn. Magn. Mate.*, **2002**,**246**: 30~35
- [4] YUE Zheng-Xing, ZHOU Ji, WANG Xiao-Hui, et al. *J. Magn. Magn. Mate.*, **2003**,**23**:189~193
- [5] Duque J G, Macedo M A, Moreno N O, et al. *J. Magn. Magn. Mate.*, **2001**,**226**:1424~1425
- [6] Kundu A, Anand S, Verma H C. *Powd. Tec.*, **2003**,**132**:131~136
- [7] Musat Bujoreanu V, Diamandescu L, Brezeanu M. *Mate. Lett.*, **2000**,**46**:169~174
- [8] Doha S G, Kimb E B, Leeb B H, et al. *J. Magn. Magn. Mate.*, **2004**,**272**:2238~2240
- [9] Fey Ting-Kuo, Lu Cheng-Zhang, Prem Kumar T. *Mate Chem Phys*, **2003**,**(80)**:309~318
- [10] CHI Yan-Hua(迟燕华), ZHUANG Jia(庄稼), YU Ji(吁霁), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(J. of Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(4):479~482
- [11] XIA Xi(夏熙), NULI Yan-NA(努丽燕娜), GUO Zai-Ping(郭再萍). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. of Chinese Universities)*, **1999**,**20**(12):1847~1849
- [12] Ramesh Babu B, Periasamy P, Thirunakaran R, et al. *International J of Inor Mate*, **2001**,**3**:401~407
- [13] Abo El Ataa A M, Attia S M. *J. Magn. Magn. Mate.*, **2003**, **257**:165~174