

棒状钡铁氧体的反相微乳法制备

杨鹏飞 王明刚 孟凡君* 张俊华 孙爱娟 鲁成学

(山东大学化学与化工学院, 济南 250100)

关键词: 反相微乳液; 钡铁氧体; 前驱体; 棒状

中图分类号: O611

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)04-0607-05

Preparation of Rodlike Barium Ferrite Particles by Inverse Microemulsion Method

YANG Peng-Fei WANG Ming-Gang MENG Fan-Jun* ZHANG Jun-Hua SUN Ai-Juan LU Cheng-Xue

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract: A rodlike barium ferrite precursor with an average size of 0.72~19.6 μm and aspect ratio of 2.6~8.3 has been successfully prepared in an inverse microemulsion consisting of isooctane, cetanyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ and water with ammonia and ammonium oxalate as precipitants. On sintering at 780 $^{\circ}\text{C}$, the rodlike precursor particles could be transformed into rodlike particles of barium ferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) with the average size and aspect ratio of 0.69~18.2 μm and 2.3~5.8, respectively. The effect of volume ratio of aqueous phase to oleic phase, the starting concentrations of metal ions and the starting concentration ratios of metal ions to precipitants were investigated.

Key words: inverse water-in-oil microemulsion; barium ferrite; precursor; rodlike

高纯度钡铁氧体磁粉($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)是一种重要的磁记录介质^[1-4],而除了磁粉的纯度外,颗粒的尺寸和形状也对磁粉的性能有重要的影响^[5,6],Deng等人^[7]采用在针状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒表面包覆钡铁氧体的方法获得针状钡铁氧体磁性颗粒,大大提高了材料的磁性能,但对直接制备棒状钡铁氧体颗粒的报道较少。

制备钡铁氧体粉体的方法很多,其中反相微乳液法^[8-11]由于其可以合成出不同形状的粉体颗粒,而且沉淀过程相对容易控制、反应条件温和,因而成为制备钡铁氧体粉体的重要方法。本文采用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 在反相微乳体系中沉淀 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的方法,制备了棒状钡铁氧体前驱体,然后

在较低温下(780 $^{\circ}\text{C}$)烧结,得到了棒状钡铁氧体颗粒($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)。所用沉淀剂为氨水和铵盐,在烧结过程中很容易分解、挥发,可实现高纯度钡铁氧体的制备。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

十六烷基三甲基溴化铵(cetanyl trimethyl ammonium bromide, CTAB)、异辛烷(均为分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司);正丁醇、无水乙醇、草酸铵、氨水、硝酸钡、硝酸铁(均为分析纯,天津市天河化学试剂厂)。JEM-100CX II型透射电子显微镜,日本日立公司生产;STA 449C型差热分析仪,德国

收稿日期:2004-09-01。收修改稿日期:2004-10-30。

山东省优秀中青年科学家基金资助项目(No.2004BS04015)。

*通讯联系人。E-mail: mengfj@sdu.edu.cn

第一作者: 杨鹏飞, 男, 23岁, 在读硕士研究生; 研究方向: 功能材料。

NETZSCH 公司生产;Rigaku//2200 XRD 粉末衍射仪,日本理学公司生产;HS-3120 超声波清洗器,上海精密仪器仪表有限公司生产。

1.2 制备与表征

以 #3 样品的组成为例,如表 1 所示,分别制备

含有沉淀剂(氨水、草酸铵)的微乳液 I 和含有金属离子(Ba^{2+} 、 Fe^{3+})的微乳液 II。氨水起始浓度记为 C_1 ,单位 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;草酸铵起始浓度记为 C_2 ,单位 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;硝酸铁起始浓度记为 C_{Fe} ,单位 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;硝酸钡起始浓度记为 C_{Ba} ,单位 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

表 1 #3 微乳液(总体积 10 mL)的组成

Table 1 Composition of microemulsions for sample #3 in 10 mL total volume

Microemulsion system	CTAB / g	<i>n</i> -butanol / mL	Isooctane / mL	Aqueous precipitant solution			Aqueous metal ion solution		
				C_1 / ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_2 / ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Volume / mL	C_{Fe} / ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_{Ba} / ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Volume / mL
I	1.2	2	7	0.9	0.03	1	—	—	—
II	1.2	2	7	—	—	—	0.2	0.02	1

根据文献^[12,13]的方法,将 10 mL 微乳液 II 缓慢滴加到 10 mL 微乳液 I 中,滴加完毕后继续搅拌 10 min 使其混合均匀,然后陈化过夜。陈化后的混合液用离心机分离出下层沉淀,加入 6 mL 由体积比 1:1 乙醇-水制成的酒精,用 HS-3120 超声波清洗器进行处理后,离心分离,反复洗涤直至硝酸根离子除净。然后将沉淀置于鼓风干燥箱中在 80 °C 下烘干,从而得到钡铁氧体前驱体。前驱体在 780 °C 下烧结,得到棒状钡铁氧体颗粒。用 JEM-100CX II 型透射电子显微镜观察前驱体和烧结产物的形貌;用 STA 449C 型差热分析仪对前驱体进行热分析,参比为氧化铝,升温速率为 $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,气氛为氮气;用 Rigaku//2200 XRD 粉末衍射仪研究前驱体和烧结产物的结构和组成,Cu $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.154\,06\text{ nm}$,工作电压 40 kV,电流 20 mA。

2 结果与讨论

2.1 制备条件对前驱体的影响

由于前驱体颗粒的尺寸与形状决定了最终磁粉的尺寸与形状,所以我们着重研究了以下几个因素对于前驱体颗粒的尺寸与形状的影响。

2.1.1 水相与有机相的体积比例对前驱体的影响

定义体积比例 $R=\text{异辛烷体积}/\text{水相体积}$ 。在保持其它条件不变的前提下,改变表 1 中微乳液水相的体积,以此考察 R 对前驱体颗粒形状的影响(如表 2)。

表 2 R 值对前驱体的影响

Table 2 Effect of R on precursor particles

Seri. no.	R	Particle shape	Size / μm	Aspect ratio
1	14.0	Sphere	0.040	1
2	10.0	Square	0.29	1
3	7.7	Rodlike	0.72	2.6
4	7.0	Rodlike	6.33	7.6
5	6.4	Rodlike	19.6	6.4
6	4.7	Broken	—	—

如表 2 和图 1 所示,随着 R 值由 14.0 逐渐减小到 6.4 即水相体积逐渐增加,前驱体颗粒的平均尺寸由 $0.040\text{ }\mu\text{m}$ 逐渐增大到 $19.6\text{ }\mu\text{m}$,而颗粒的形状也由球形变为四方形、进而变为棒状。这是因为,微乳液中水量很小的时候($R=14$),水核体积较小,水相液滴以球形的反胶团形态存在,因而所形成的颗粒的形状也就是液滴的形状(图 1a);随着水量的增加,反胶团开始由规则的球形向棒状转变,因而颗粒在转变过程中会出现四方的形状。水量增加到一定的数值后,水核界面上定向排列了较多的表面活性剂

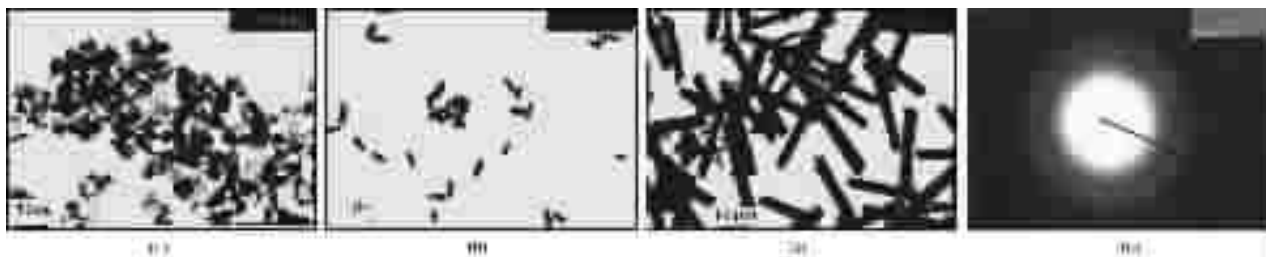


图 1 前驱体 TEM 照片

Fig.1 (a) TEM image of sample #1, (b),(c) TEM image of sample #3 and sample #5, (d) electronic diffraction of sample #3

分子,界面强度较强,得到尺寸均一的短棒(图 1b);而随着水量的进一步增加,水核体积增大导致棒的尺寸增大(图 1c),但同时颗粒变粗,长径比反而下降。水量再进一步增加时,水核体积进一步增大但其界面强度随之下降,水核容易变形而破裂,因此水量继续增大($R=4.7$)得到的是破碎的片层而不是棒状颗粒,这与文献报道是一致的^[14]。由此可以认为,在 $R=6.4\sim 7.7$ 之间时,能够得到棒状钡铁氧体前驱体颗粒,并且颗粒的尺寸随着水相体积的增加而增大。

当 $R=6.4\sim 14.0$ 时,用反相微乳液法制备的前驱体颗粒电子衍射图案非常类似,图 1d 给出的是其中#3 前驱体颗粒的电子衍射照片。电子衍射斑的高对称性证明在用反相微乳液方法制备前驱体的过程中,组成原子以较高的规整性进行排列,可以预见当进行烧结晶化时,可在更低的温度下完成。

2.1.2 水相中盐溶液浓度对前驱体的影响

固定 $R=7.7$, $C_1/C_{Fe}=4.5$, $C_2/C_{Ba}=1.5$,如表 3 变化水相中盐溶液的浓度,其它条件不变,以考察盐溶液浓度对前驱体形貌的影响。

表 3 金属离子浓度对前驱体的影响

Table 3 Effect of ionic concentrations on precursor particles

Seri. no.	$C_{Fe}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_{Ba}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Shape and size/ μm
7	0.05	0.005	Rodlike, 0.71
8	0.1	0.01	Rodlike, 0.71
3	0.2	0.02	Rodlike, 0.72
9	0.4	0.04	Rodlike, 0.72
10	0.6	0.06	Complicated
11	0.8	0.08	Complicated

可以看出,当水相中盐溶液的浓度在一定的区域内变化时,颗粒的尺寸和形貌没有很大的改变,即水相中 $C_{Fe^{3+}}$ 在 $0.05\sim 0.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $C_{Ba^{2+}}$ 在 $0.005\sim 0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,可以得到平均尺寸皆为 $0.72\text{ }\mu\text{m}$ 的棒状钡铁氧体前驱体颗粒;当盐溶液浓度太高时(#10, #11),微乳液的稳定性明显下降,以至于不能形成稳定的微乳液,从而使制备出的颗粒形貌不规则。这是可以理解的,因为在反相微乳液中生成钡铁氧体前驱体的反应,同样可以看作是一个沉淀形成和溶解的平衡过程。如上所述,当金属离子浓度较低时,形成沉淀的速度较慢,相对而言,沉淀形成的速度更接近于沉淀溶解的速度,如此容许离子进行有序的排列,获得对称性较高的颗粒;反之,当金属离子浓度

较高时,沉淀速度很快,更容易生成无定形的颗粒。

2.1.3 金属离子与沉淀剂的比例对前驱体的影响

固定 $C_{Fe}=0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{Ba}=0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_1/C_2=30$, $R=7.7$,考察过量沉淀剂对粒子长径比的影响,结果如图 2 所示。

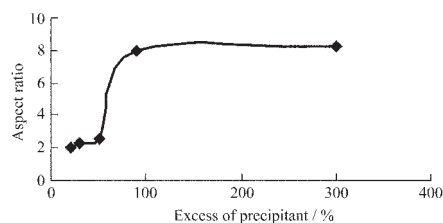


图 2 长径比与过量沉淀剂的关系

Fig.2 Relationship between aspect ratio and excess of precipitant

从图 2 看出,金属离子与沉淀剂的比例对于所制备的颗粒的长径比有很大的影响:沉淀剂过量百分数从 20%(刚好沉淀完全)变化至 50%,所制备的颗粒的长径比没有显著变化;而沉淀剂过量超过 50%以后,所制备的颗粒的长径比显著增加;而沉淀剂过量超过 90%后,继续增大沉淀剂的量,颗粒的长径比例基本不变了。可以得出结论,在一定的范围内增加沉淀剂的量(过量 50%~90%)可以显著增加棒状颗粒的长径比,但是在该范围以外,沉淀剂过量百分数对所得颗粒的长径比没有显著影响。

2.2 前驱体的烧结

2.2.1 前驱体的差热分析

分别对利用反相微乳液法和共沉淀法所制备的 4 个样品进行了差热分析。其中,#16 样品是在 #3 样品制备条件下,固定 $C_{Ba^{2+}}$ 不变,使 $Fe:Ba=12:1$;1C 和 2C 样品则是 $Fe:Ba=10:1$ 和 $Fe:Ba=12:1$ 时,采用传统的共沉淀方法制备的 2 个样品。

由图 3 可以看出,采用不同方法制备的铁氧体

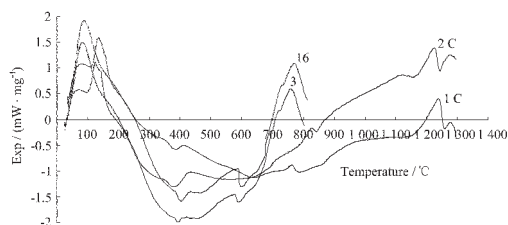


图 3 共沉淀和反相微乳液法所制备的前驱体 DTA 分析

Fig.3 DTA analysis of precursor particles prepared with coprecipitation method and inverse microemulsion method

前驱体烧结晶化温度存在显著的差异。用传统共沉淀法制备的样品,其相转变温度高于 1 200 ℃,而用反相微乳液法制备的样品,其相转变温度低得多,在 750 ℃左右就可以实现完全的相转变。还可以看出,用同一种方法制备的样品,尽管元素 Fe 与 Ba 的比例不同,其相转变温度还是相差不大的。

从 #3 样品的 DTA 曲线还可以看出,在 124 ℃ 有一个吸热峰,这可能是样品失水和表面活性剂分解造成的;在 408 ℃ 和 421 ℃ 又出现 2 个小的吸热峰,这可能是由 BaC_2O_4 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的分解造成的。

表 4 前驱体烧结前后尺寸和长径比的比较

Table 4 Comparison between precursor particles and barium ferrite particles in size and aspect ratio

Seri. no.	Precursor particles			Barium ferrite particles		
	Particle shape	Size / μm	Aspect ratio	Particle shape	Size / μm	Aspect ratio
3	Rodlike	0.72	2.6	Rodlike	0.69	2.3
4	Rodlike	6.33	7.6	Rodlike	6.00	6.5
5	Rodlike	19.6	6.4	Rodlike	18.2	5.8

经过烧结后颗粒的尺寸和长径比有所减小,尺寸在 0.69~18.2 μm 之间、长径比为 2.3~5.8,这是由于前驱体热解、收缩造成的。

2.2.2 前驱体中的铁钡比例对最终产物的影响

依据上述差热分析结果,固定 $R=7.7$, $C_1/C_{\text{Fe}}=4.5$, $C_2/C_{\text{Ba}}=1.5$,如表 5 所示变化水相中盐溶液的浓度,制备出 #17、#18 样品,与 #3 样品进行对比。将以上三个样品在 780 ℃ 下保温 2 h,作 XRD 考察铁钡比例对最终产物的影响。

表 5 微乳液水相中的离子浓度

Table 5 Ionic concentration in water phase of microemulsion I and II for the preparation of sample #3, sample #17 and sample #18

Seri. no.	$C_{\text{Fe}} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$C_{\text{Ba}} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Ratio: Fe/Ba
3	0.2	0.02	10:1
17	0.22	0.02	11:1
18	0.24	0.02	12:1

从图 4 可以看出,Fe:Ba=12:1 时(#18),主要产物是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (与 JCPDS 上 33-664 相符),表明前驱体中铁的含量过高;而 Fe:Ba=10:1、11:1 时(#3、#17),主要产物是 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (与 JCPDS 上 27-1029 相符),其中 #3 棒状钡铁氧体的 TEM 照片如图 5 所示。由图中统计得出,粒子尺寸分布在 0.66~0.72 μm 之间,平均尺寸为 0.69 μm ,平均长径比为 2.3。

在 578 ℃ 和 758 ℃ 又出现两个明显的吸热峰,前者可能是单一 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 开始成核并长大,后者则表明六角 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的完全形成。以上分析可以验证 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的形成过程^[15]。

根据以上分析,烧结可在稍高于六角 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 完全形成的温度下进行,本文选择 780 ℃。表 4 为反相微乳液法所制备的部分前驱体颗粒(#3、#4、#5)在 780 ℃ 保温 2 h,然后自然冷却至室温后,所得铁氧体颗粒的结果。

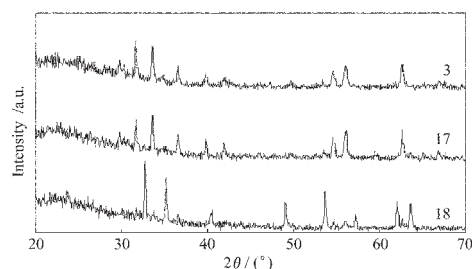


图 4 反相微乳液法制备的钡铁氧体颗粒 XRD 谱图
Fig.4 XRD patterns of barium ferrites prepared in inverse microemulsion consisting of different molar ratios of Fe to Ba



图 5 #3 棒状钡铁氧体颗粒的 TEM 照片

Fig.5 TEM image of rodlike barium ferrite particles (sample #3)

2.2.3 前驱体的合成方法对烧结温度的影响

把上述采用共沉淀法制备的 1C 样品和反相微乳液法制备的 #3 样品(同为 Fe:Ba=10:1)在相同温度

(780 ℃)下保温 6 h,连同 #3 样品的前驱体(命名为 3P)一齐作 XRD 表征。

从图 6 可以看出,在相同温度下烧结,微乳液法制备的钡铁氧体粉体峰形尖锐,与标准谱图 JCPDS 上 27-1029 对应良好;而共沉淀法制备的产物除了有 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 外,还有大量的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。无论从差热分析还是从最终产物的 XRD 图谱都可以看出,用微乳液法制备的前驱体与用共沉淀法制得的前驱体相比,烧结温度低得多。

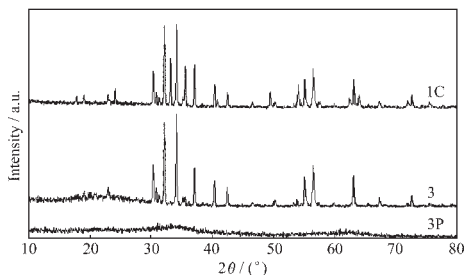


图 6 不同制备方法的钡铁氧体 XRD 分析

Fig.6 XRD patterns for samples by different preparation methods

1C:, 3:, 3P:

3 结 论

结果表明,采用反相微乳液法制备钡铁氧体前驱体时,反应条件如水相与有机相的体积比例、水相中盐溶液的浓度、金属离子与沉淀剂的比例等对前驱体的形状及组成具有明显的影响。当 $R=6.4\sim 7.7$ 、 $C_{\text{Fe}^{3+}}=0.1\sim 0.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $C_{\text{Ba}^{2+}}=0.01\sim 0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $C_{\text{Fe}^{3+}}/C_{\text{Ba}^{2+}}=10\sim 11$ 时,得到了平均尺寸在 $0.72\sim 19.6\text{ }\mu\text{m}$ 之间、长径比为 $2.6\sim 8.3$ 的棒状钡铁氧体前驱体。同时,研究结果还表明反相微乳液法制备的钡铁氧体前驱体的烧结温度可显著降低,在 $780\text{ }^\circ\text{C}$ 下就得到了尺寸在 $0.69\sim 18.2\text{ }\mu\text{m}$ 之间、长径比为 $2.3\sim 5.8$ 的棒状钡铁氧体颗粒。由于颗粒尺寸可控、尺寸分布窄,作为优质的高密度磁记录材料,在信息存储

等领域具有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] Kubo O, Ido T, Tokoyama H. *IEEE Trans Mag.*, **1982**,**18**(6): 1122~1124
- [2] Kaneko R, Koshimoto Y. *IEEE Trans Mag.*, **1982**,**18**(6):1221~1226
- [3] Roy C, Pedro A O, David M N, et al. *IEEE Trans Mag.*, **1993**, **29**(6):3799~3801
- [4] Fujiwara T. *IEEE Trans Mag.*, **1985**,**21**(5):1480~1485.
- [5] Ohmori M, Matijević E. *J. Colloid interface Sci.*, **1993**,**160**(2): 288~292
- [6] Sui X, Scherge M, Kryder M H, et al. *J. Magn. Magn. Maner.*, **1996**,**155**(1):132~139
- [7] Deng M C, Hsu S L, Chen T S. *IEEE Trans Mag.*, **1992**,**28**(5): 2385~2387
- [8] Pernet M, Phradors X, Vallet M, et al. *IEEE Trans Mag.*, **1988**,**24**(2):1898~1900
- [9] Lin C H, Shih Z W, Chin T S et al. *IEEE Trans Mag.*, **1990**,**26** (1):15~17
- [10] Pillai V, Kumar P, Shah D O. *J. Magn. Magn. Maner.*, **1992**, **116**(3):299~304
- [11] Liu X Y, Wang J, Gan L M, et al. *J. Magn. Magn. Maner.*, **1998**,**184**(3):344~354
- [12] Chen M S, Shen Z X, Liu X Y. et al. *J. Meter. Res.*, **2000**,**15** (2):483~487
- [13] ZHOU Hai-Cheng(周海成), XU Jian(徐建), XU Sheng(徐晟), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**18**(8):815~818
- [14] CUI Zheng-Gang(崔正刚), YIN Fu-Shan(殷福珊). *Microemulsion Technology and Application(微乳化技术及应用)*. Beijing: Light Industry Press, **1999**.407
- [15] CHEN Zi-Yu(陈子瑜), ZHU Xiao-Li(朱晓莉), LI Fei-Xiong(李飞熊). *Lanzhou Daxue Xuebao(J. Lanzhou Univ.)*, **1995**, **31**(3):62~66