

形貌可控纳米 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的溶胶-凝胶法制备及磁性能研究

王永飞 李巧玲* 张存瑞 景红霞

(中北大学理学院化学系, 太原 030051)

摘要: 采用柠檬酸法, 在加入柠檬酸的同时加入少量有机模板剂(EDTA、熔融的硬脂酸和草酸)作为分散剂, 与柠檬酸络合物上多余的羟基形成氢键, 使前驱体定向生长, 制得了针状、棒状以及纺锤状纳米 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉体, 与不加有机模板剂时制得的球状相比, 形貌发生极大的变化的。利用 XRD、IR 和 TEM 等测试手段对煅烧后的纳米 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 进行表征, 并利用 VSM 对磁性能进行研究, 结果表明各向异性越大, 矫顽力越大。同时对有机模板剂对形貌的影响机理进行了初步的探究。

关键词: 有机模板剂; 形貌可控; 纳米 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$; 磁性

中图分类号: O614.23*2; O614.81*1; TQ586.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)11-1983-05

Nano- $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Particles with Controlled-morphology: Preparation by Sol-gel Method and Magnetic Properties

WANG Yong-Fei LI Qiao-Ling* ZHANG Cun-Rui JING Hong-Xia

(Department of Chemistry, North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract: Citric acid method was used to prepare nano- $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ powders, acicular, clavate and spindle nano- $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles were prepared through adding a small amount of different organic template agents (EDTA, melting stearic acid and tartaric acid) as dispersants in the process of the citric acid addition, because the template agent can form hydrogen bond with the excess hydroxyl of citric acid complex, and the precursor can grow directionally, compared with the former spherical nano- $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ without organic template agent. The morphologies of nano- $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ were characterized by TEM, IR and XRD, and vibrating sample magnetometer (VSM). The coercivity was increased with the increase in the anisotropy. Mechanism of influence of organic template agents on the morphology of nano- $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ is also preliminarily studied in this work.

Key words: organic template agent; morphology-controlled; nano- $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$; Magnetic properties

0 引 言

锶铁氧体因其原料丰富, 制造成本低, 性能稳定, 不存在氧化问题等特点, 而被广泛用作永磁材料。这些磁性材料的性能除了受纯度的影响外, 颗粒的尺寸和形貌也有重要的影响^[1-3]。锶铁氧体性能的提高, 主要是通过改变其微观结构, 控制化学组成、粒径大小分布以及形貌等途径来实现^[4]。目前, 铁氧

体磁粉的研究重点正向着更新工艺、实现掺杂多元化、薄膜化和低维化方向发展, 目的是提高综合磁学性能, 从而获得具有优异内禀磁性的铁氧体^[5], 纳米铁氧体的制备研究主要集中在铁氧体的掺杂, 晶型的转化以及粒径的控制等方面^[6,7], 对于形貌可控纳米 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的制备特别是用柠檬酸法以及形貌与磁性的关系尚未见报道。

在柠檬酸法制备铁氧体的过程中, 要控制其形

收稿日期: 2007-07-23。收修改稿日期: 2007-09-03。

国家自然科学基金(No.20571066)资助项目; 校基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: qiaolingl@163.com; Tel: 0351-3923197

第一作者: 王永飞, 男, 26 岁, 在读硕士; 研究方向: 无机纳米材料的软化学合成。

貌可以从凝胶形成过程以及 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 微晶的形成和晶体不断生长过程着手。已报道的方法以控制晶体的定向生长为主,通过微量掺杂改变磁性材料的晶体生长方向^[7],或添加外磁场使晶体向磁轴方向生长^[8]以及控制升温速率^[9]来控制形貌。本工作采用溶胶-凝胶法,在以柠檬酸为主配体的同时加入有机模板剂,使其对柠檬酸配合物的连接起到诱导作用,前驱体定向生长,制得了球状、针状、棒状以及纺锤状纳米 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉体,利用红外光谱(IR)、X 射线衍射技术(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和振动样品磁强计(VSM)对制备的锶铁氧体的磁性进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,天津市光复精细化学研究所)、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯,北京市朝阳区中联化工试剂厂)、柠檬酸(分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂)、硬脂酸(分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心)、乙二胺四乙酸二钠(分析纯,天津市天大化工实验厂)、草酸(分析纯,北京北化开元公司)、氨水(分析纯,太原化肥厂化学试剂厂)。

仪器: Hitachi H-800 型透射电镜; FTIR-8400S 型傅里叶变换红外光谱仪; 日本理学 D/max-rA 型 X 射线衍射仪, 南京大学 HH-10 振动样品磁强计, 松江电工厂 621-3 型马弗炉; DGB/20-002A 型烘箱。

1.2 实验过程

为了制备形貌各异且磁学性能较好的纳米 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, 称取 0.833 g 分析纯的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 并按 $n(\text{Fe})/n(\text{Sr})=12/1$, 称取 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 溶于 120 mL 去离子水中, 在 80 °C 恒温水浴中加热搅拌至完全溶解,

按柠檬酸与金属离子的物质的量比为 1:1, 加入柠檬酸, 再按柠檬酸与有机模板剂(EDTA、硬脂酸或草酸)质量比 6:1 加入已称好的少量有机模板剂(硬脂酸应溶于热乙醇中加入, 并在反应过程中定时补充少量乙醇), 混合均匀后用氨水调节 pH 值到 6, 继续加热搅拌至溶液成为凝胶状, 再将凝胶在 90 °C 左右的烘箱中干燥成蜂窝状多孔干凝胶, 放入马弗炉中 850 °C 煅烧 2 h 得到黑色粉末铁氧体样品, 用去离子水洗涤加入 EDTA 制得的样品, 离心分离, 干燥制得最终样品。

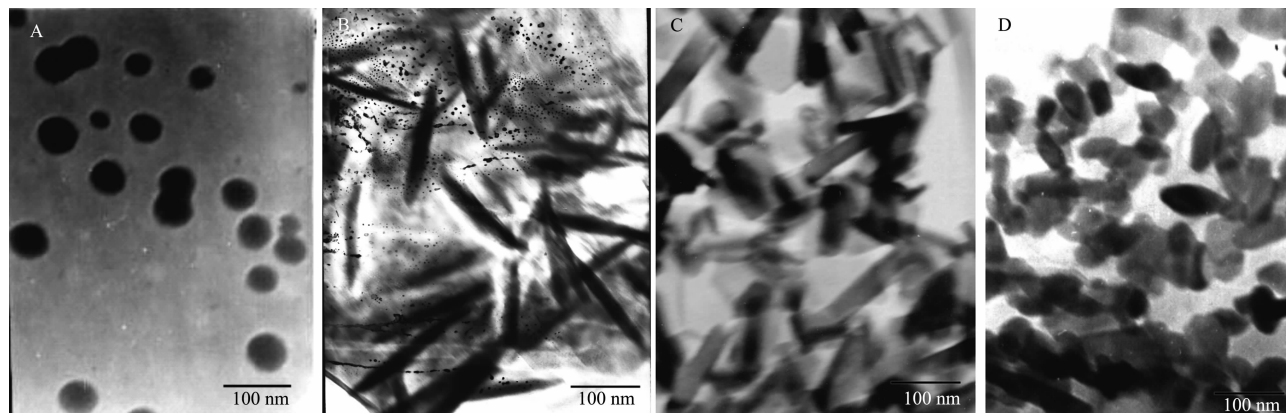
1.3 分析和表征

用日立 H-800 型透射电镜(加速电压为 150 kV)对样品尺寸及形貌进行表征; 用日本理学 D/max-rA 型 X 射线衍射仪(Cu 靶, $K\alpha$ 射线, 镍滤波片滤波, $\lambda=0.15418\text{ nm}$, 靶电压 40 kV, 靶电流 200 mA, 步进扫描, 步长 0.02° , 扫描速率 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 $20\sim 80^\circ$) 和日本 Shimadzu 公司的 IR-8400S 型红外光谱仪(将固体样品与 KBr 粉末按 1:100 混合后压片) 分析样品的结构; 利用南京大学生产的 HH-10 型振动样品磁强计对样品进行测试, 得出样品的磁滞回线, 研究其磁特性。

2 结果与讨论

2.1 样品的形貌分析

用透射电子显微镜(TEM)对加入不同有机模板剂后制备的样品进行形貌分析。图 1A 为未加时样品的 TEM 图, 从照片可以看出, 样品呈球状且分散均匀, 平均粒径在 40 nm 左右。图 1B 为加入 EDTA 后制得样品的 TEM 图, 从照片可看出其形貌呈针状, 且直径为 20 nm 左右, 平均长度为 150 nm 左右。



A: Blank, B: EDTA, C: Stearic acid, D: Tartaric acid

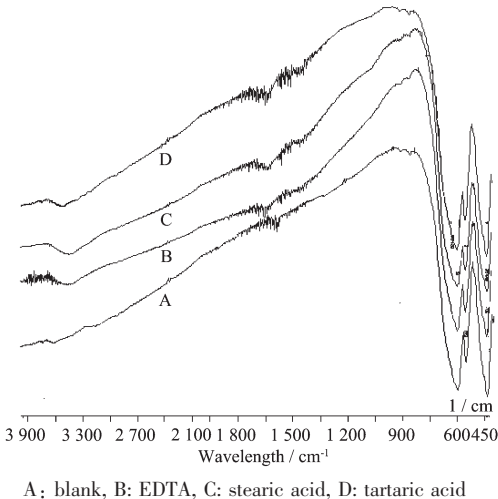
图 1 不同模板剂对应 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 样品的 TEM 照片

Fig.1 TEM photographs of products $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ from different templates

图 1C 为加入硬脂酸后制得样品的 TEM 图,可以看出其形貌为分散均匀的棒状,其直径大约为 30 nm 左右,长径比在 5~10。加入草酸后制得样品的 TEM 图见图 1D,由照片可知其为平均粒径 40 nm 左右的纺锤状 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 。

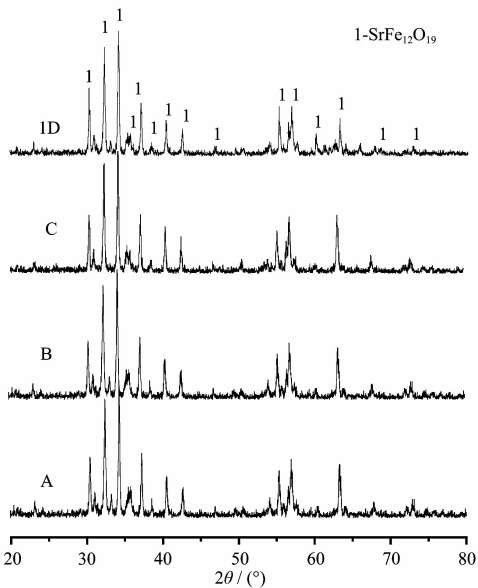
2.2 样品的 IR 和 XRD 分析

图 2 为加入不同有机模板剂后制得样品的红外光谱图,从图中可以看出各红外曲线上 400~800 cm^{-1} 范围内分别在 598 cm^{-1} 、551 cm^{-1} 以及 440 cm^{-1} 附近都出现了峰,此为 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的 IR 特征峰,并且各曲线上 3 444 cm^{-1} 附近的 O-H 伸缩振动吸收带和 1 600 cm^{-1} 附近的 -COO⁻ 的反对称伸缩振动带都以非常弱,基本可以忽略,说明柠檬酸盐已燃烧干净。



A: blank, B: EDTA, C: stearic acid, D: tartaric acid
图 2 不同模板剂对应 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 样品的红外光谱图
Fig.2 IR spectra of products $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ from different $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ from templates

图 3 为加入不同有机模板剂后制得样品的 XRD 图。图中样品的 XRD 特征峰与 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的 PDF 标准卡片(卡片号:24-1207,图中标 1 的为标准卡中 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的特征峰)对比可以看出:不同有机模板剂(EDTA、硬脂酸、草酸)的加入,并未使 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的晶体结构发生变化,仍为六方磁铅石型,且样品中



A: blank; B: EDTA; C: stearic acid; D: tartaric acid
图 3 不同模板剂对应 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 样品的 XRD 图
Fig.3 XRD patterns of products different templates

没有出现 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相和尖晶石型的 SrFe_2O_4 相,样品的 XRD 图与标准图几乎完全重合,都没有出现杂峰。

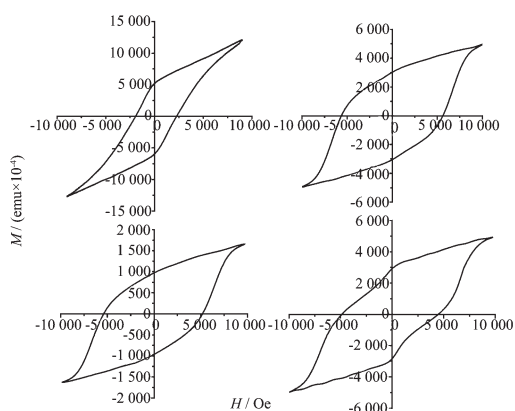
2.3 样品的 VSM 分析

用振动样品磁强计(VSM)对样品的磁性能进行测试,测量结果见表 1 和图 4。结合表 1 与图 4 可以看出加入 EDTA 后制得的针状 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的矫顽力最大为 5 746.2 Oe,加入硬脂酸后制得的棒状铁氧体次之为 5 481.2 Oe,加入草酸制得的纺锤状 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 矫顽力为 4 653.5 Oe 小于棒状,只用柠檬酸制备的球状 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 最小为 2 456.7 Oe。可见 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的矫顽力主要取决于粒子的各向异性,各向异性越大,矫顽力越大。比剩余磁化强度(M_r)和比饱和磁化强度(M_s)没有出现明显的规律,但与其他文献^[10-12]报道的方法制备的样品相比,针状的矫顽力和比剩余磁化强度和比饱和磁化强度都有较大程度的提高。可见 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的外形向低维化发展,可提高其综合磁学性能。

表 1 不同模板剂对应 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 样品的磁性能

Table 1 Magnetic performance of products $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ from different templates

Dopant	Blank	EDTA	Stearic acid	Tartaric acid
Mass/g	0.016 8	0.006 9	0.006 1	0.007 1
Coercivity (H_c)/Oe	2456.7	5 746.2	5 481.2	4 653.5
Remanent magnetization (M_r)/(emu·g ⁻¹)	30.5	41.4	32.6	42.8
Saturation magnetization (M_s)/(emu·g ⁻¹)	68.4	69.1	56.6	70.6



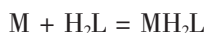
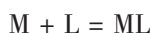
A: blank, B: EDTA, C: stearic acid, D: tartaric acid

图4 不同模板剂对应 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 样品的磁滞回线

Fig.4 Magnetic hysteresis loop of products $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ from different templates

2.4 机理分析

由实验可知,采用柠檬酸法制得的是球状的纳米 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粒子,但当其他条件不变,在该反应体系中加入一定量的 EDTA、硬脂酸、草酸后, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 形貌发生了极大的变化,分别得到了针状、棒状以及纺锤状的纳米 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 。由于柠檬酸法制备 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的溶胶是通过金属离子和柠檬酸发生配位反应生成柠檬酸盐配合物,溶于溶剂中形成反应方程如下:



因为生成的柠檬酸配合物很稳定,且不含类似于醇盐法中可发生缩聚反应的活性基团,不能发生缩聚反应,所以配合物分子之间的交联反应只能通过溶剂蒸发使溶液呈粘性,迫使配合物分子互相靠近而以氢键相联,到达凝胶点^[13]时,形成空间网络结构,阴离子与部分未蒸发完的溶剂填充于其中,形成凝胶^[14,15]。

EDTA、硬脂酸、草酸作为模板剂和分散剂^[16,17],参加凝胶的形成过程。由于柠檬酸的配位能力比 EDTA、硬脂酸和草酸强,所以在溶胶中的溶质主要以柠檬酸与金属离子的配合物形式存在,在溶胶转变为凝胶的过程中 EDTA、硬脂酸或草酸分别与柠檬酸配合物上多余的羟基形成氢键,使柠檬酸配合物之间形成氢键的几率减少,进而破坏了柠檬酸配合物固有的排列规律,改变了柠檬酸配合物各个方向的表面能,使其形成空间网络结构时各个方向的结合速率发生变化,以氢键相连后形成的凝胶形态发生变化,并最终使 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的形貌发生变化。又因

为 EDTA、硬脂酸和草酸与柠檬酸配合物形成氢键能力不同,不同模板剂的加入对形成空间网络结构的方向以及形成速率影响不同,随着与柠檬酸配合物形成氢键作用能力的增强,柠檬酸配合物之间形成氢键的几率减少,使其结合方向向一维发展,致使前驱体以及最终 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的形貌向一维方向发展。

由实验数据可知针状 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的矫顽力最大,其次为棒状和纺锤状,球状的最小可见 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的矫顽力主要取决于粒子的各向异性,但并非完全由各向异性决定,还与磁体的具体结构,磁化和反磁化过程以及粒径有关。当粒子粒径相差不大,且为同一晶型时,各向异性越大,矫顽力越大,与文献^[18]的结论相一致。

3 结论

(1) 采用柠檬酸法制得了 40 nm 左右粒径均匀的球状 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, 在加入柠檬酸的同时加入少量 EDTA、熔融的硬脂酸、草酸有机模板剂后可获得形貌可控的长径比约 7:1, 直径约为 20 nm 左右的针状;长径比在 5:1~10:1, 直径约为 30 nm 的棒状和 40 nm 左右的纺锤状锆铁氧体。

(2) 红外光谱和 X 射线衍射分析结果表明:所得样品为纯的六方磁铅石型 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 。

(3) 通过振荡样品磁强计测定磁性,得出了形貌与矫顽力之间的关系: $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的矫顽力主要取决于粒子的各向异性,针状 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的矫顽力最大为 5746.2 Oe,棒状铁氧体次之为 5481.2 Oe,纺锤状 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 矫顽力为 4653.5 Oe,球状 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 最小为 2456.70e。与其他文献^[10-12]报道的方法制备的样品相比,针状的矫顽力和比饱和磁化强度有明显提高。

参考文献:

- [1] Jenike A W. *Utah. Eng. Exp. Stn. Bull.*, **1964**:159
- [2] DUAN Hong-Zhen(段红珍), LI Feng-Sheng(李凤生), LI Qiao-Ling(李巧玲). *Cailiao Kexue Yu Gongcheng (Journal of Materials Science & Engineering)*, **2007**,**25**(2):179~183
- [3] DU You-Wei(都有为). *Ferrite (铁氧体)*. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, **1995**.
- [4] Kloubek J. *J. Cell. Interface. Sci.*, **1994**,**163**:10~18
- [5] XU Hai-Tao, YANG Hua, XU Wei, et al. *J. Mater. Process. Tech.*, **2007**,**6**:2~7
- [6] Astia G, Bolzonib F, Lebreton J M, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2004**,**e1845**:272~276

- [7] YAO Xue-Biao(姚学标), HU Guo-Guang(胡国光), YIN Ping (尹 萍), et al. *Gongneng Cailiao (Function Materials)*, **2002**,**33**(6):633~635
- [8] Gokon N, Shimada A, Kaneko H. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2002**,**238**:47~55
- [9] SHENG Guo-Zhu(沈国柱), XU Zheng(徐 政), LI Yi (李 轶), et al. *Cailiao Kexue Yu Gongcheng(Journal of Materials Science & Engineering)*, **2005**,**23**(5):521~524
- [10] GUO Zai-Bing, DING Wei-Ping, ZHONG Wei, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **1997**,**175**:333~336
- [11] Pullar R C, Bhattacharya A K. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2006**,**300**:490~499
- [12] FU Wu-You, YANG Hai-Bing, YU Qing-Jiang, et al. *J. Mater. Lett.*, **2007**,**61**:2187~2190
- [13] Huang Jian-Feng(黄剑锋). *Principle and Technology of Sol-gel(溶胶-凝胶原理与技术)*. Beijing: Chemistry industry Press, **2005**.2~12
- [14] Gama L, Hernandez E P, Cornejo D R, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2007**,**317**:29~33
- [15] WANG Yan-Li(王艳丽), HUANG Ying(黄 英), YAN Li (闫 梨), et al. *Bingqi Cailiao Kexue Yu Gongcheng (Ordnance Material Science and Engineering)*, **2006**,**29**(3): 37~40
- [16] WANG Li-Xi(王丽熙), ZHANG Qi-Tu(张其土), ZHANG Xiao-Ping(张校平), et al. *Cailiao Kexue Yu Gongcheng(Journal of Materials Science & Engineering)*, **2006**,**24**(5):741~744
- [17] XUNG Gang(熊 纲), YANG Xu-Jie(杨绪杰), WANG Xiao-Hui(王晓慧), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **1998**,**19**(2):1496~1470
- [18] SUN Yan(孙 艳), GAO Ru-Wei(高汝伟), FENG Wei-Cun (冯维存), et al. *Gongneng Cailiao (Function at Materials)*, **2006**,**11**(37):1733~1736