

镧掺杂对大洋锰结核制备铁氧体磁性的影响

张平萍¹ 韩沉花¹ 程继鹏² 陈雪刚¹ 叶 瑛^{*,1}

(¹ 浙江大学地球科学系, 杭州 310027)

(² 浙江大学材料科学与工程学系, 杭州 310027)

关键词: 镧掺杂; 大洋锰结核; 锰铁氧体; 磁性

中图分类号: O614.33+1; P744.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)02-0307-04

Effect of La Doping on Magnetic Properties of Ferrite Prepared from Ocean Manganese Nodules

ZHANG Ping-Ping¹ HAN Chen-Hua¹ CHENG Ji-Peng² CHEN Xue-Gang¹ YE Ying^{*,1}

(¹Department of Earth Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(²Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: La doped ferrite was prepared by solid state reaction with marine manganese nodules from East Pacific seafloor as raw material, NaOH as flux, La(NO₃)₃ as doping agent. XRD analysis shows that the ferrite is in spinel structure and its molecular formula can be expressed as MnFe_{2- x} R _{x} O₄. SEM images prove that the ferrites possess perfect cubic aspects, and the structure of ferrite changes from octahedral to cubic one with the increase in La doping. Magnetic properties of ferrites with different La doping amounts were measured. A small quantity of La doping could increase the crystal dimension, improve magnetic susceptibility of Mn-ferrites. When La molar fraction exceeds 0.03, magnetic susceptibility of the ferrites decreases because of increase in the quantity of impurities. When the doping amount is 0.03(molar ratio), the susceptibility of the ferrite reaches its maximum. The La doped ferrite is a kind of soft magnetic matter that is easily to be magnetized with rather weak coercive force.

Key words: lanthanum doping; marine manganese nodule; Mn-ferrite; magnetic properties

大洋锰结核又称铁锰结核、多金属结核, 常见于 4 000~6 000 m 的海底沉积物表层, 在世界各大洋底均有分布, 预计总储量超过 3×10^{12} t^[1]。天然锰结核含有 Mn 和 Fe, 以及 Cu、Co、Ni、铂族和稀土等 60 多种金属元素, 其中锰占 20%~30%, 铁约占 3~20%^[2]。从化学成分而言, 大洋锰结核与 Mn-铁氧体(铁酸锰)十分接近。以锰结核为原料合成 Mn-铁氧体可以为这种天然资源的开发利用提供新思路。

铁氧体自 20 世纪 30 年代研究至今, 其性能得

到了极大改善, 在通讯、电子、仪器仪表、催化、雷达屏蔽、宇航与卫星通讯等众多高科技领域取得了广泛的应用^[3]。铁氧体是磁性吸波材料的重要代表, 它作为吸波材料具有吸收强、频带较宽、匹配厚度薄及低成本的优点, 但是也有密度大、高温性能差等缺点。稀土元素是一类具有被最外层电子所屏蔽的未成对 4f 电子的元素, 因而它们的原子和离子具有特殊的电磁性能。一定量的稀土元素添加到铁或锰的氧化物中可以调节铁氧体磁性材料的电磁参数, 从

收稿日期: 2007-09-24。收修改稿日期: 2007-12-05。

国家自然科学基金重点项目(No.40637037)资助。

*通讯联系人。E-mail: gsyeying@zju.edu.cn

第一作者: 张平萍, 女, 27 岁, 博士研究生; 研究方向: 无机非金属材料开发与应用研究。

而较好的改善铁氧体的电磁性能^[4]。铁氧体常见的制备方法主要有溶胶-凝胶法^[5],化学共沉淀法^[6],固相反应法^[7]等。与前两种方法相比,固相反应法具有原料来源广,价格低廉,操作简单,产率高等优点。

稀土元素的掺杂能够改善尖晶石型、磁铅石型铁氧体,锰锌铁氧体的吸波性能并改变其结构^[8-10]。陈清林等^[11]从催化功能角度研究了 Ru 添加量对锰铁氧体结构和氧化性能的影响。但镧掺杂对锰铁氧体磁性影响还未见报道。本工作在以锰结核为原料制备出尖晶石型铁氧体^[12]的基础上,采用固相法,以硝酸镧为掺杂剂,制备含镧的锰铁氧体,并研究了掺杂 La 对锰铁氧体磁性的影响。

1 实验部分

1.1 天然锰结核预处理

天然锰结核原矿采自东太平洋中国开辟区,属于光滑型。原矿呈黑褐色,不规则圆球状,直径大小不一,多数分布在 5~8 cm 之间。化学分析结果显示,锰约占锰结核重量的 20.73%,铁约占锰结核重量的 11.50%。除锰、铁两种主要元素外,锰结核还含有少量的 Ca、Mg、Ni、Cu、Co、Pb、Zn、Mo 等金属元素。锰结核的含水量约为 39.22%。锰结核样品经破碎、研磨、过 100 目(147 μm)筛后,加入到约 2 倍的蒸馏水中,用超声波处理 10 min,使其充分分散,倾去含泥质高的上部悬浮液,收集沉淀在底部的颗粒物质,60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥后粉磨待用。

1.2 掺杂铁氧体的制备

以物质的量比 $n_{\text{La}}/n_{\text{Mn}}=0, 0.02, 0.03, 0.05$ 计量掺入 La,物质的量的比用 x 表示。所用掺杂剂为分析纯 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,NaOH 作为助熔剂。称取相当于锰结核重量 10%的 NaOH 粉末,溶于少量水中。分别将物质的量比 $n_{\text{La}}/n_{\text{Mn}}$ 相当于 0.02、0.03、0.05 的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末加入到 NaOH 溶液中,超声波处理至溶液完全澄清。将提纯后的锰结核粉末与配置好的溶液共同倒入研钵中湿磨,待充分混合后于 80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干,在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理 5 h,制备出的粉体的编号分别为 A_0, A_2, A_3, A_5 。

室温下用日本理学 D/max- II B 型 X 光衍射仪分析相组成,扫描范围为 $3^{\circ}\sim 70^{\circ}(2\theta)$,步宽: 0.02° ,扫描速率 $4^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$,铜靶,波长为 0.15406 nm,管电压 40 kV,管电流 34 mA,石墨单色器,连续扫描,闪烁计数器计数;用 Hitachi S-4800 型场发射扫描电镜观察试样的微观形貌,工作距离 10.3 mm,电压

5 kV;用振动样品磁强计(VSM-7300)测量粉体的磁学性能。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为经提纯后锰结核原料的 XRD 图。锰结核主要由钙锰矿、似水锰矿和水钠锰矿组成。 d 值为 0.986, 0.491, 0.319 和 0.246 nm 的衍射峰为钙锰矿的特征衍射峰, d 值为 0.986, 0.491, 0.246 和 0.142 nm 的衍射峰为似水锰矿的特征衍射峰,两者的主衍射峰的位置一致,但主衍射峰的相对强度不同^[13], $d=0.722$ nm 的衍射峰为含水量较少的水钠锰矿特征衍射峰。

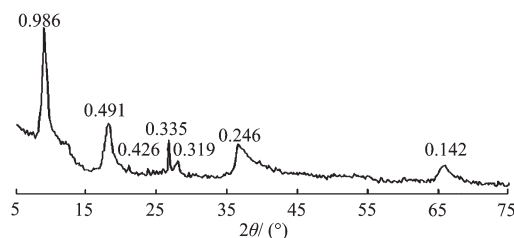


图 1 天然锰结核原料的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of natural Mn nodules

图 2 为掺杂不同 La^{3+} 量制备出产物的 XRD 分析结果,从中可以发现,其中主要衍射峰与锰铁氧体的标准衍射峰相一致(PDF No.74-2403)。由图中可以看出,锰结核直接加 NaOH 煅烧后的产物主要为尖晶石型 MnFe_2O_4 , 另外还含有少量锰铝硅酸盐和铝硅酸盐类物质。掺入 La^{3+} 后的产物仍为尖晶石型铁氧体结构,但样品中出现镧钙锰氧化物杂质相,并且

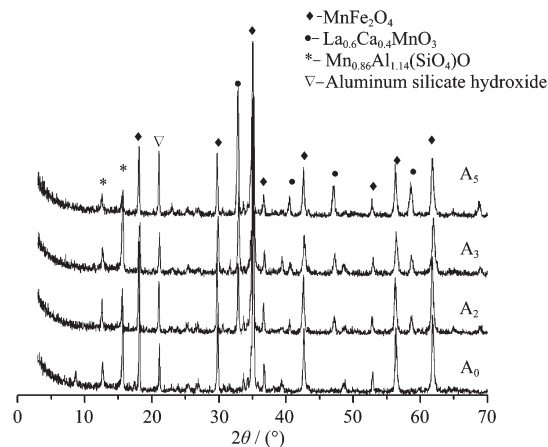


图 2 不同 La^{3+} 掺杂量锰铁氧体 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of Mn-ferrites with various La doping amounts

随着 La^{3+} 掺入量的增加, 镧钙锰氧化物衍射峰增强, 锰铝硅酸盐的衍射峰降低。这是因为, 当掺入 La^{3+} 后, 物相中多余的锰优先和镧结合形成镧钙锰氧化物, 从而导致锰铝硅酸盐衍射峰降低。

根据立方晶系晶格常数的近似公式 ($a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$), 从实验结果计算得到 $\text{MnFe}_2\text{O}_4(311)$ 晶面的晶面间距、晶格常数与 La^{3+} 掺入量的关系, 如表 1 所示。从表 1 中可以看出, La^{3+} 掺杂量不同, 晶面间距和晶格常数亦不同。当 $x \leq 0.02$ 时, 晶面间距和晶格常数随着 La^{3+} 掺杂量的增大而增大; $x=0.03$ 时, 晶面间距和晶格常数又变小; 而 $x=0.05$ 时, 晶面间距和晶格常数又变大。这是因为, 当掺 La^{3+} 的量 $x \leq 0.02$ 时, 由于体积效应的存在, 半径较大的 La^{3+} (0.106 nm) 会进入锰铁氧体内部, 取代半径较小的 Fe^{3+} (0.067 nm), 从而导致晶格发生畸变, 晶格常数变大; 随着 La^{3+} 掺入量的增加, 部分 La^{3+} 进入晶格内部取代 Fe^{3+} , 另有部分 La^{3+} 与 Mn^{4+} 、 Ca^{2+} 等离子形成杂相, 填充于 MnFe_2O_4 晶粒之间, 并抑制锰铁氧体生长, 故而使得晶格发生收缩, 导致晶格常数变小^[14]; 当 La^{3+} 掺入量继续增加, 进入晶格内部取代 Fe^{3+} 的

表 1 不同掺 La^{3+} 量锰铁氧体晶格常数

Table 1 Lattice constant of Mn-ferrites with various La doping amounts

Sample number	A_0	A_2	A_3	A_5
Lattice constant a / nm	0.846 34	0.848 66	0.845 37	0.848 61
$d_{(311)}$ / nm	0.255 18	0.255 88	0.254 89	0.255 87
La/Mn molar ratio	0	0.02	0.03	0.05

La^{3+} 会增多, 最终克服杂相的抑制作用, 晶格常数重新变大。晶格常数的变化说明 La^{3+} 已经进入到 MnFe_2O_4 晶格内, 所以含镧锰铁氧体可以用分子式 $\text{MnFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ 表示。

2.3 SEM 分析

图 3 为不同 La^{3+} 掺杂量锰铁氧体 SEM 照片。从图中可以看出没有 La 掺杂的煅烧产物主结晶相基本为八面体晶形(图 3, A_0)。随着 La^{3+} 掺杂量的增加, 八面体锰铁氧体的相对含量减少, 而立方体结构的晶形增多(图 3, $A_2 \sim A_5$)。这是因为大半径 La^{3+} 取代了半径小的 Fe^{3+} 后, 使得锰铁氧体的中心配位数升高, 阳离子与阴离子半径比增大, 从而导致锰铁氧体由八面体转变成立方体。另随着 La^{3+} 掺杂量的增加, 产物中杂质含量亦增加, 这与 XRD 结果一致。

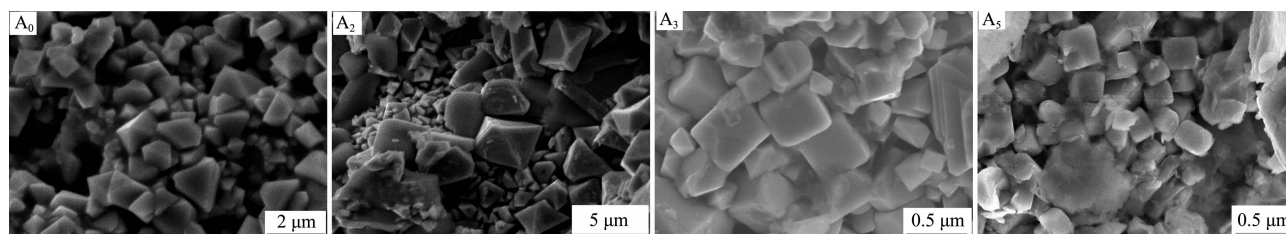
图 3 不同掺 La^{3+} 量锰铁氧体 SEM 图

Fig.3 SEM micrographs of Mn-ferrites with various La doping amounts

2.4 磁性分析

图 4 显示了不同掺 La^{3+} 量对锰铁氧体产物磁化率的影响。从图中可以看出, 随着 La^{3+} 掺杂量的升

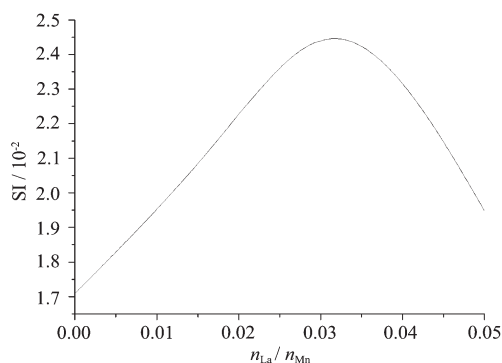
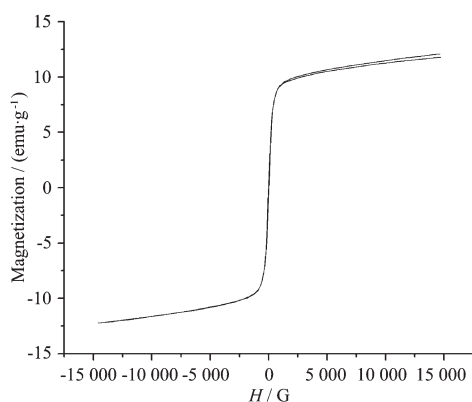
图 4 掺 La^{3+} 量与锰铁氧体磁化率的关系图

Fig.4 Dependence of magnetic susceptibility on the La doping amount

高, 铁氧体磁化率先升高后降低, 掺杂量 $x=0.03$ 时, 磁化率达到最高, 为 2.439×10^{-2} 。

由磁强计测试得到 A_0 、 A_2 、 A_3 、 A_5 试样的饱和磁化强度分别为 10.524、11.818、12.164 和 11.042 $\text{e} \cdot \mu \cdot \text{g}^{-1}$ 。虽然各试样的饱和磁化强度变化不大, 但变化趋势与磁化率一致。当 $x=0.03$ 时, 饱和磁化强度达到最大。这种趋势是由进入 MnFe_2O_4 晶格的 La^{3+} 和样品中的杂质相共同作用的结果。掺杂过程中, 磁矩更大的 La^{3+} 会充填于 B 位或取代 Fe^{3+} 而占据 B 位空隙, B 位内的磁矩会增大, 从而使整个磁性增大。但随着 La^{3+} 含量增加, 不仅杂质相会增多, B 位取代也会增多, B 位晶格内各磁性离子的近邻状况发生改变, 相对削弱了 A-B 之间的超交换作用, 并使 A-B 间产生负交换作用, 从而削弱了总磁矩, 使磁性能降低。

图 5 为掺 La^{3+} 量为 0.03 mol 试样的磁滞回线

图 5 A₃ 试样磁滞回线图Fig.5 Hysteresis loop of the sample A₃

图。其形状为一条近于过坐标原点的 S 型曲线,磁矫顽力微弱,无磁滞现象,具超顺磁性,没有剩余磁感应,表明以锰结核为原料,经 La 掺杂合成的 Mn-铁氧体为典型的软磁材料。

3 结 论

以锰结核为原料,NaOH 为助熔剂、La(NO₃)₃·6H₂O 为掺杂剂,结合锰结核的特点,采用固相反应法合成了尖晶石型含镧锰铁氧体。并利用 XRD,SEM,VSM 等手段对样品进行了表征,讨论了 La³⁺掺杂对 MnFe₂O₄ 磁性能的影响。结果表明:

(1) La³⁺掺杂后,部分取代 Fe³⁺进入到 MnFe₂O₄ 晶格中,含镧锰铁氧体可以用分子式 MnFe_{2-x}La_xO₄ 表示。随着 La³⁺含量增加,锰铁氧体结构由八面体转变成立方体。

(2) 含镧锰铁氧体的磁化率和磁化强度与 La³⁺的相对含量 x 密切相关,随着相对含量 x 的增加先增大后降低。当 $x=0.03$ 时,含镧锰铁氧体(MnFe_{1.97}La_{0.03}O₄)磁化率和饱和磁化强度分别达到最高,为 2.439×10^{-2} 和 $12.164 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(3) $x=0.03$ 时,含镧锰铁氧体(MnFe_{1.97}La_{0.03}O₄)具有较强的易饱和磁化性,几乎无磁矫顽力和剩余磁感应,为一种性能优良的软磁材料。

参考文献:

- [1] Post J E. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **1999**,**96**:3447~3454
- [2] Weisz P B. *J. Catal.*, **1968**,**10**:407~408
- [3] SONG Xiao-Min(宋晓敏), GONG Xiao-Yan(龚小燕), PENG Sheng-Qian(彭声谦), et al. *Journal of Functional Materials (Gongneng Cailiao)*, **2005**,**36**(2):181~163
- [4] XU Jian(徐 坚), XIONG Wei-Hao(雄惟皓), ZENG Ai-Xiang(曾爱香), et al. *Chinese Rare Earths (Xitu)*, **2004**,**5**(6):68~73
- [5] WANG Jing-Ping(王敬平), HAO Xian-Feng(郝险峰), LU Min-Feng(吕敏峰), et al. *Journal of the Chinese Rare Earth Society (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2006**,**24**(4):461~464
- [6] SHAO Hai-Cheng(邵海成), DAI Hong-Lian(戴红莲), HUANG Jian(黄 健), et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society (Guisuanyan Xuebao)*, **2005**,**33**(8):959~962
- [7] ZHUANG Jia(庄 稼), CHEN Xue-Ping(陈学平), CHI Yan-Hua(迟燕华), et al. *Acta Chimica Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2006**,**64**(2):151~157
- [8] GUO Xiu-Ying(郭秀盈), YAN Xiu-Ru(颜秀茹), CUI Xiao-Liang(崔晓亮), et al. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(8):910~914
- [9] LIU Xian-Xiong(刘先松), ZHONG Wei(钟 伟), GU Ben-Xi(顾本喜), et al. *Rare Metal Materials and Engineering (Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2002**,**31**(5):385~388
- [10] YUAN Lan-Ying(袁兰英), GAN Shu-Cai(甘树才), MENG Jian(孟 健), *Journal of Jilin University (Science Edition) (Jilindaxue Xuebao(Lixueban))*, **2003**,**41**(2):231~233
- [11] CHEN Qing-Lin(陈清林), JI Hong-Bing(纪红兵), LIU Zheng-Ping(刘正平), *Acta Petrol EI Sinica(Petroleum Processing Section)(Shiyou Xuebao(Shiyou Jiagong))*, **2006**,**22**(5):26~32
- [12] YE Ying(叶 瑛), HAN Chen-Hua(韩沉花), CHEN Xue-Gang(陈雪刚), et al. *Chinese Patent, Application Number: 200610050317.1*
- [13] Ching S, Krukowska K S, Suib S L. *Inorganica Chimica Acta*, **1999**,**294**(1):123~132
- [14] Ahmed M A, Ateia E, El-Dek S. I. *Materials Letters*, **2003**, **57**:4256~4266