

纳米 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纤维的电纺制备及磁性研究

郭远征¹ 李从举^{*,1,2} 王娇娜¹

(¹ 北京服装学院材料科学与工程学院, 北京 100029)

(² 北京市服装材料研究开发与评价重点实验室, 北京 100029)

摘要: 以 PVP 的乙酸溶液为助纺剂, 采用静电纺丝技术制得了纳米 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纤维, 利用 XRD 和 EDS 对样品的物相和成分进行了分析, 利用 SEM 和 TEM 对样品形貌和粒径进行了表征, 并利用振动样品磁强计(VSM)对样品进行了磁性能研究。结果表明, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /PVP 复合纤维经过 800 °C 煅烧后, 制得了纯净的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纳米纤维, 纤维平均直径为 150 nm, 呈现出多晶结构, 矫顽力为 4 164.9 G, 与粉体相比, 矫顽力有较大提升, 有望扩展 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 在高密度垂直记录材料、微纳米电子材料和微波材料等领域的应用。

关键词: 纳米纤维; $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; 静电纺丝

中图分类号: O614.23+3; O614.81+1; TQ343+.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)06-1018-04

Fabrication and Magnetic Properties of Nano- $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ Fibre by Electrospinning

GUO Yuan-Zheng¹ LI Cong-Ju^{*,1,2} WANG Jiao-Na¹

(¹Department of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Clothing Technology, Beijing 100029)

(²Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R&D and Assessment, Beijing 100029)

Abstract: Nano- $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ fibre were obtained using a process combining the citrate precursor method and electrospinning technique. In the process, Spinnability was conferred by the addition of poly (vinyl pyrrolidone) and acetic acid as a spinning aid. The materials were characterized by XRD, SEM, EDS, TEM, FTIR and vibrating sample magnetometer (VSM). It is observed that Nano- $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ fibre are obtained after calcining $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /PVP composite fibre at 800 °C. They are Polycrystalline with an average diameter of 150 nm. And Nano- $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ fibre have unique magnetic properties, with much enhanced coercive forces relative to bulk materials. The novel magnetic fibre can potentially be used in high-density magnetic recording, micro/nano electronic devices, and microwave devices.

Key words: nanofibre; $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; electrospinning

钡铁氧体 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 是磁铅石型铁氧体的典型代表。因为相对高的单轴磁晶各向异性、饱和磁化强度高、矫顽力大、化学性质稳定和抗腐蚀性强等特点, 被广泛应用于永磁材料、毫米波段微波材料、微波吸收材料和高密度垂直磁记录介质等^[1]。为提高钡铁氧体的性能, 近十年来, 人们一直采用不同的方法制备不同粒径和形貌的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 。如段红

珍、李巧玲等利用溶胶-凝胶法成功制备棒状钡铁氧体^[2]; 杨鹏飞等人利用反相乳液法成功制备棒状钡铁氧体^[3]。目前, 铁氧体研究重点向低维化方向发展, 目的是提高磁学性能。静电纺丝技术^[4]是一种制备一维纳米材料的方法; 它简单、方便, 被认为是最有希望连续生产纳米纤维的手段。最近, 有些研究小组已开展了用静电纺丝技术来制备尖晶石型铁

收稿日期: 2009-01-12。收修改稿日期: 2009-03-03。

国家 863 计划(No.2007AA021900), 北京市重点实验室开放课题(No.2008ZK-11)及北京市教育委员会人才强教计划项目资助。

*通讯联系人。E-mail: congju@163.com; 会员登记号: S060006161P。

第一作者: 郭远征, 男, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米技术与纤维材料。

氧体纤维的工作。比如 Xia 等制备了电纺 NiFe_2O_4 ^[5] 纳米纤维,随后 ZnFe_2O_4 ^[6]、 MnFe_2O_4 ^[7]和 CoFe_2O_4 ^[8,9]纳米纤维也陆续被制备出来。然而,磁铅石型的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纳米纤维的研究工作还未见报道。本文采用 PVP 的乙酸溶液为助纺剂^[10],通过静电纺丝法成功地制备了磁铅石型的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纳米纤维,并开展了磁性能研究。结果表明,与块状 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 样品相比,电纺纳米纤维 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 材料矫顽力有较大提升,有望扩展 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 在高密度垂直记录材料、微纳米电子材料和微波材料等领域的应用。

1 实验部分

1.1 试剂

试剂: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯,天津市双船化学试剂厂)、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,天津市赢达稀贵化学试剂厂)、柠檬酸(分析纯,天津市赢达稀贵化学试剂厂)、氨水(分析纯,天津市赢达稀贵化学试剂厂)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP,天津市大茂化学试剂厂,平均相对分子质量 10 000)、冰醋酸(分析纯,北京化学试剂厂)。

1.2 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纳米纤维的制备

(1) 分别按 $n_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$ 为 1:11、3:11、6:11 的比例配制水溶液,按化学计量加入足量的柠檬酸,完全溶解后,用氨水调整 $\text{pH}=6\sim 7$,搅拌 2 h 后,60 °C 加热 3 h 使柠檬酸与金属离子完全配位,继续加热挥发水分,直至形成 high-quality sol。

(2) 称取 3 g PVP 溶于 10 mL 的冰醋酸,磁性搅拌至溶液完全澄清透明。分别取一定量不同配比的 high-quality sol 加入到 PVP 的冰醋酸溶液中,剧烈搅拌至溶液均一。

(3) 电纺丝的装置见图 1。将配好的前驱体溶液加入到塑料管中和喷丝头相连,插入阳极铜线,用

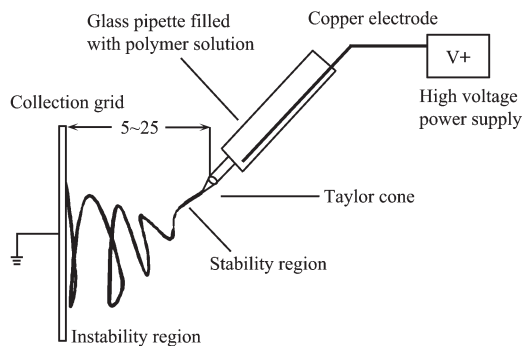


图 1 静电纺丝装置示意图

Fig.1 Schematic of an electrospinning setup

钢板作为阴极,固定正负极之间的距离为 15 cm,在 18 kV 左右电压下,调节喷丝头与水平面之间的倾角,稳定 1 min 后,开始收集形成的纤维束。纺丝结束后,立即将得到的无纺纤维膜在空气气氛下,以 100 °C·h⁻¹ 的速率升温至 800 °C,并在 800 °C 保温 2 h,然后降至室温,得到不同溶胶配比的无机纤维。

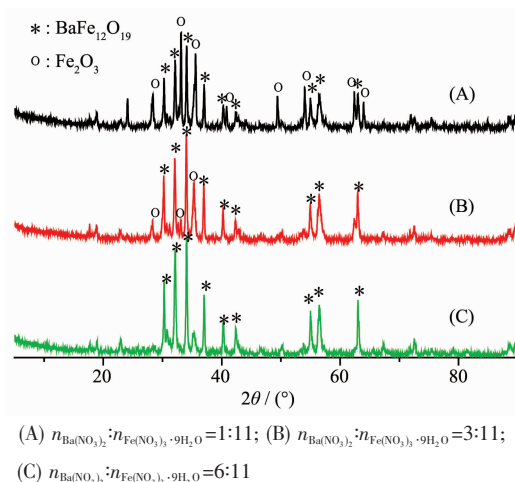
1.3 样品表征与测试

XRD 分析采用日本 Rigaku 公司的 D/MAX-III A 型 X 射线衍射仪,Cu 靶 $K\alpha$ 为辐射源 ($\lambda=0.15418$ nm),管电压:40 kV;管电流:50 mA。扫描速度:5°·min⁻¹。采用日本 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM)、H-800,JEOL 和 Tecnai G² 20 S-TWIN 透射电镜(TEM)对制备的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /PVP 纤维和 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纤维进行形貌观察。采用日本 JED-2300 型特征 X 射线能谱仪(EDS)对制备的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纤维样品微区进行了元素分析。红外光谱分析采用 Nicolet 公司的 670 型 FTIR 光谱仪。采用 Lake Shore 7400 型振动样品磁强计在室温下测试样品的磁滞回线,研究其磁特性。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

由 X 射线衍射分析(XRD)所得结果可以看出: $n_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$ 为 1:11、3:11 时,得到的无机纤维除了具有 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的峰以外,都含有 Fe_2O_3 的杂质峰;随着 Ba 含量的增加,杂质峰的强度逐渐减小;当 $n_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$ 为 6:11 时, Fe_2O_3 的含量为零,产物为纯 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纤维;对比 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的标准



(A) $n_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}=1:11$; (B) $n_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}=3:11$;
(C) $n_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}:n_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}=6:11$

图 2 不同 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2:\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 煅烧后样品的 X 射线衍射图

Fig.2 XRD patterns for various fibre sample

XRD 图(PDF No.43-0002),可以看出在 2θ 为 30.34° 、 32.18° 、 34.13° 、 37.09° 、 40.32° 、 55.04° 、 56.56° 、 63.10° 的位置出现了 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (110)、(107)、(114)、(203)、(205)、(217)、(2011)、(220) 等晶面衍射峰一致的特征峰,且衍射峰和衍射峰的相对强度都吻合的很好。

2.2 红外光谱

图 3 为 PVP+溶胶所得纤维煅烧前后的红外光谱 (FTIR) 图。从图 3 中可以看出,煅烧前曲线在 3450 、 2957 、 1650 、 1292 和 850 cm^{-1} 处出现的吸收峰应归属于 O-H、C-H、C=O、C-N 和 COO^- 等键的伸缩振动峰;在 1425 和 1463 cm^{-1} 处出现了 $-\text{CH}_2-$ 的平面剪式振动峰;同时在 1370 和 828 cm^{-1} 处出现了 NO_3 中 N-O 的伸缩振动峰和弯曲振动峰。煅烧后,上述谱峰都已消失,归因于 PVP 和柠檬酸的分解;同时在 434 、 546 、 581 cm^{-1} 处出现了 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的特征峰^[1];而 O-H 的特征峰 3424 cm^{-1} 仍然存在,主要是所得样品比表面积很大,由于毛细现象,吸收空气中水分所造成的。

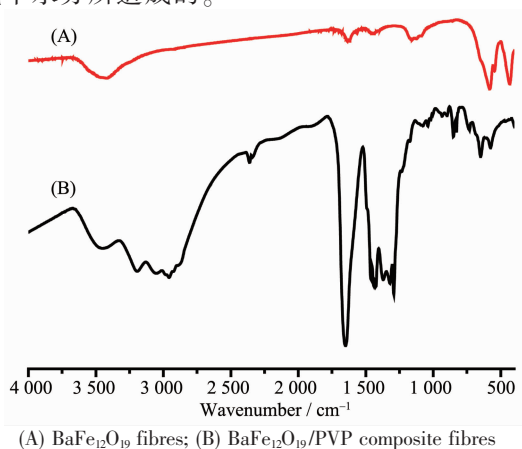
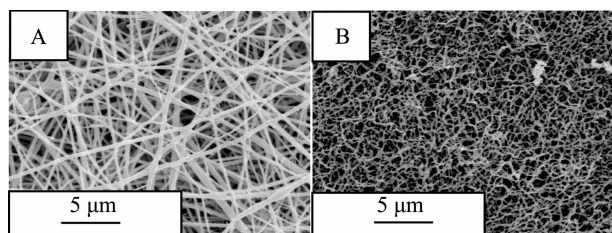


图 3 纤维煅烧前后的红外光谱对照图

Fig.3 FTIR spectra of various fibres sample

2.3 扫描电镜(SEM)分析

图 4 的 A 为 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /PVP 复合纤维 1000 倍和 5000 倍的电镜照片,可看出电纺可以得到大面积有良好形貌的纤维,表面光滑,平均直径在 350



(A) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /PVP composite fibres; (B) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ fibres

图 4 纤维煅烧前后的扫描电镜图

Fig.4 SEM images of various fibre sample

nm。图 4 的 B 是电纺纤维膜高温煅烧后所得 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纤维 5000 倍的电镜照片,平均直径在 150 nm ,纤维直径进一步减小,且轻微卷曲,这是因为在煅烧过程中有机成分(包括 PVP 和柠檬酸)的分解,同时以气体的形式逸出。

2.4 EDS 分析

图 5 为 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /PVP 复合纤维煅烧后样品的 EDS 表征结果, $\text{Ba}:\text{Fe} \approx 1:12$,进一步说明我们得到的是纯的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的无机纤维。

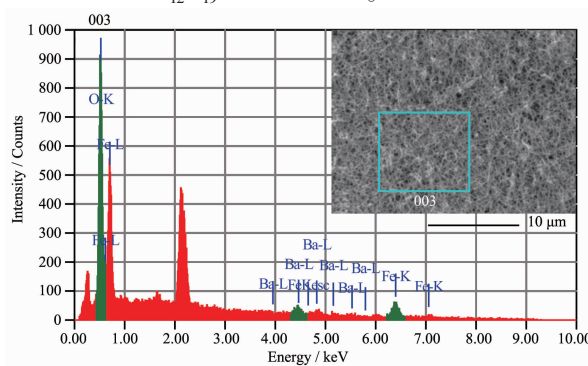


图 5 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /PVP 复合纤维煅烧后的能谱图

Fig.5 EDS of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /PVP after calcined

2.5 透射电镜(TEM)分析

图 6 是 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的 TEM 照片,进一步观察所得纤维的微观形貌,宏观上看单根的纤维表面光滑,粗细均匀;但在高分辨率的透射电镜下看,略显粗糙,多晶的,ED 呈现不连续的衍射环,证明它是多晶的,由 30.91 nm (由谢乐公式计算得出)的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 晶粒组成。

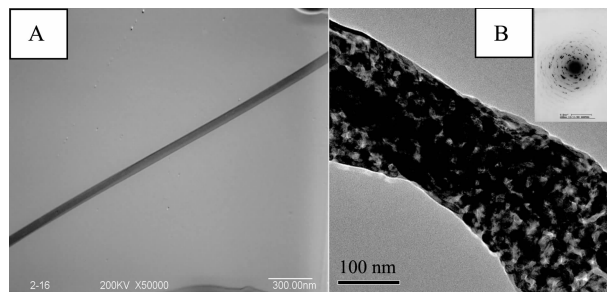


图 6 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纳米纤维的透射电镜图和单纤维电子衍射图

Fig.6 TEM image of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanofibre (A) and one nanofibre (B) Inset: diffraction pattern

2.6 磁学性能(VSM 表征)

图 7 为所得样品用振动样品磁强计测得的磁滞回线,饱和磁化强度 $M_s=57.838\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$,剩余磁化强度 $M_r=28.700\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$,矫顽力 $H_c=4164.900\text{ G}$;而相同热处理条件所得纳米级粉体的 $M_s=$

56.500 emu·g⁻¹, $M_r=28.000$ emu·g⁻¹, 矫顽力 $H_c=2\,600.000$ G^[1];与之相比可看出矫顽力有较大提升。虽然 BaFe₁₂O₁₉ 纤维具有明显的形状各向异性,但由于在测试时的纤维样品处于无序杂乱分布状态,在一定程度上降低了其各向异性,使得到的纤维样品的磁性参数结果有所降低。

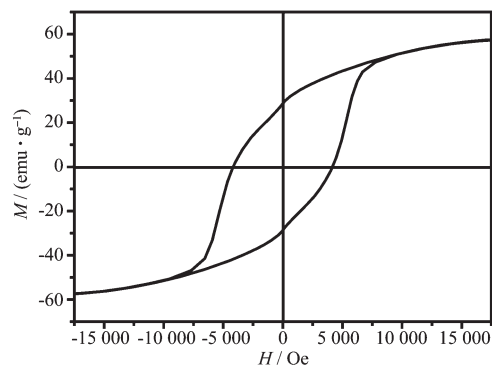


图7 室温下 BaFe₁₂O₁₉ 纳米纤维的磁滞回线

Fig.7 Magnetic properties of the electrospun BaFe₁₂O₁₉ nanofibres at room temperature

英国 Pullar 得到的 BaFe₁₂O₁₉ 纤维(直径 3~5 μm) $M_s=63.800$ emu·g⁻¹, $M_r=31.262$ emu·g⁻¹, $H_c=5\,374.490$ G^[11]。与之相比,数据稍次,热处理对纤维形貌及磁学性能的影响相关试验正在进行中;然而具有直径小、组成颗粒小、长径比更大的特点,更加符合电磁吸波材料“薄、轻”的要求,在磁性纤维领域更具有应用潜力。

3 结 论

本文以 PVP 的乙酸溶液为助纺剂,采用静电纺丝法制备了 BaFe₁₂O₁₉/PVP 复合纤维,高温煅烧后得平均直径为 150 nm 的 Nano-BaFe₁₂O₁₉ 纤维;当

$n_{Ba}/n_{Fe}=6:11$ 时得到了纯的 BaFe₁₂O₁₉ 无机纤维,用振动样品磁强计测其磁滞回线,与溶胶-凝胶法相同煅烧条件下所得粉体相比,矫顽力有较大提升。钡铁氧体原料便宜、来源广泛;静电纺丝法简单、高效、低成本,有望实现纳米 BaFe₁₂O₁₉ 纤维的大规模生产。

参考文献:

- [1] Yu H F, Lin H Y. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2004**,**283**:190~198
- [2] DUAN Hong-Zhen(段红珍), LI Feng-Sheng(李凤生), LI Qiao-Ling(李巧玲). *J. Mater. Sci. Eng. (Cailiao Kexue Yu Gongcheng Xuebao)*, **2007**,**25**(2):179~181
- [3] YANG Peng-Fei(杨鹏飞), WANG Ming-Gang(王明刚), MENG Fan-Jun(孟凡君). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(4):607~611
- [4] Formhals A. *US Patent* 1975504, **1934**, October 2
- [5] Li D, Herricks T, Xia Y N. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**,**83**(22):4586~4588
- [6] Zhan S H, Gong C R, Chen D R, et al. *J. Dispersion Sci. Tech.*, **2006**,**27**:931~933
- [7] Ju Y W, Park J H, Jung H R, et al. *Compos. Sci. Technol.*, **2008**,**68**:1704~1709
- [8] Ju Y W, Park J H, Jung H R, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2008**,**147**:7~12
- [9] Wang Z L, Liu X J, Lü M F, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(39):15171~15175
- [10] LI Cong-Ju(李从举), ZHAI Guo-Jun(翟国钧), FU Zhong-Yu(付中玉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(11):2061~2064
- [11] Pullar R C, Bhattacharya A K. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2006**, **300**:490~499