

球形尖晶石型钴铁氧体:合成方法及其影响因素

刘 耀 李明磊 廖 明 徐庆红*

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室,北京 100029)

摘要: 实现了在低温、常压条件下由含铁水滑石微晶到球形尖晶石型铁氧体的合成。结果表明,所合成的铁氧体系平均粒径为 1.0 μm 的规整球。进一步研究发现,铁氧体微球的成型过程受到很多因素影响,例如,球型铁氧体磁性粒子的大小随着晶化过程中溶液的酸碱度的升高而变大;同时外加磁场的存在不但会使球型铁氧体磁性粒子的粒径变大,而且也会使晶化产物的粒子形貌更加趋于规整。另外,还对不同组成的尖晶石型铁氧体微球的形成进行横向比较时发现,合成初期的化合物投料组成对终产物形貌的影响是巨大的,随着投料组成中 Fe^{2+} 含量的增加,转化过程变得容易,且在投料金属离子组成 $n_{\text{Co}^{2+}}:n_{\text{Fe}^{2+}}:n_{\text{Fe}^{3+}}$ 为 1:1:1 时,所得的球型铁氧体磁性粒子的粒径最大。相同条件下不同组成的铁氧体微球粒径差异明显, MgFe_2O_4 不能形成球形颗粒, NiFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 可以形成球形颗粒,其中 CoFe_2O_4 形成的颗粒粒径最大。

关键词: 无机合成;球形尖晶石型铁氧体;低温;磁场;球型颗粒

中图分类号: O614.22; O614.8

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)04-0596-07

Spherical Co-Spinel Ferrites: Synthesis and Control Factors

LIU Yao LI Ming-Lei LIAO Ming XU Qing-Hong*

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract: Spherical Co-spinel ferrites were prepared by aging $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -LDH (layered double hydroxides) suspension at temperature below 100 $^{\circ}\text{C}$. The products were characterized by XRD, FTIR, SEM and Vibration sample magnetometer (VSM). SEM results show that the products of Co-spinel ferrite are spherical particles with an average diameter of 1.0 μm . The size of spherical particles increases with the pH value of reactive solution and the existence of external magnetic field also has much influence on the size of spinel ferrites and the morphology of the products. Formation of the products is favored when charging with a higher molar ratio of Fe^{2+} to Co^{2+} and Fe^{3+} , and the largest size of spherical product is obtained when the charge is with an 1:1:1 molar ratio of $\text{Co}^{2+}:\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$. Compared with Mg-spinel ferrites and Ni-spinel ferrites, spherical diameter of Co-spinel ferrites are the largest.

Key words: inorganic synthesis; spinel ferrite; low temperature; magnetic field; spherical particle

晶体结构和天然矿石镁铝尖晶石(MgAl_2O_4)结构相似的铁氧体称为尖晶石型铁氧体,其晶体结构属于立方晶系,是一种具有亚铁磁性的金属氧化物^[1]。

在尖晶石型铁氧体的一个晶胞中,直径大的氧离子占据晶体的大部分空间,直径较小的金属离子 M^{2+} 和 Fe^{3+} 镶嵌在氧离子之间的空隙里。其中 M^{2+} 与

其邻近的氧离子构成了一个正四面体,且 M^{2+} 处于正四面体的中心位置,而铁离子处于正八面体的中心位置^[2-3]。两中心位置上离子的磁矩是反铁磁耦合且磁矩不等,因而显现出亚铁磁性^[4]。研究表明,尖晶石族矿物的元素性质和能量最低原则是形成不同结构类型尖晶石的主要控制机制^[5-6]。铁氧体材料的

收稿日期:2009-10-12。收修改稿日期:2010-01-16。

国家自然科学基金(No.50602004)项目资助。

*通讯联系人。E-mail: xuqh@mail.buct.edu.cn; Tel: 010-64425037

第一作者: 刘 耀,男,25岁,硕士研究生;研究方向:无机功能材料的合成及性质。

磁学性能与其制备方法有密切关系^[7]。综合起来看,铁氧体制备方法主要有传统干法、自蔓延高温合成法、湿化学法以及层状前体法。传统干法,亦称机械球磨法,是把相应氧化物原料混合、加热,通过固态物质间的反应而获得铁氧体粉体;自蔓延高温合成法是利用反应物内部的化学能来合成材料,一经点燃,燃烧反应即可自我维持,一般不再需要补充能量^[8];湿化学法包括盐类分解法、化学共沉淀法、溶胶凝胶法、水热法、液相燃烧法、有机树脂法、微乳液法、相转化法、喷雾热解法等^[9-10];层状前体法是将层状化合物水滑石在一定高温环境中焙烧,从而制备晶相单一的尖晶石晶体。对于球形尖晶石的制备,有两种传统制备方法。一种是先制备出球形氧化物混合物前躯体,而后经高温焙烧得到目标产物^[11-12];另一种方法是将无机盐和有机物经过一系列复杂过程制成凝胶后喷雾烘干,高温灼烧得到球型铁氧体^[13]。

水滑石(Hydrotalcites)是一类典型的阴离子型层状化合物,其结构类似于水镁石 $Mg(OH)_2$ 。水滑石的长程有序结构特点使其通过晶型转化为尖晶石型化合物成为可能。2001年,李峰等^[14]利用水滑石层板化学组成的可调变和可控性,将潜在的磁性物种引入主体层板,经高温焙烧制备尖晶石型铁氧体。该方法制备的铁氧体不仅保留了磁性,而且可以保留前体层状材料的组成,为磁性材料的性能优化和功能多样化提供了可能。

对于铁氧体材料来说,其颗粒大小往往决定了它的诸多性能。例如,作为信息储存用磁性体,信息储存量与颗粒的大小成反比。而晶体粒度的大小不仅仅只与原始反应溶液的 pH 值和晶化过程有关^[15],某些外界条件的变化对晶体粒度大小控制往往也能够起到决定性的作用。例如,外界磁场的存在对于铁氧体晶粒大小控制影响极大,这主要与磁化了的晶核相互作用有关。美国化学兼物理学家 John Walker 教授及其同事们在研究锆和硅的几个合金晶体成长时发现,在外界磁场存在条件下,晶体成长明显加快且晶体粒径较大,这一发现为大晶体的合成提供了一个有效的方法^[16]。

本课题组的先前研究发现^[17],在二价铁离子存在条件下,水滑石微晶能够在较温和条件下(温度 $\leq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$)直接转化为尖晶石型铁氧体,从而避免了高温焙烧所带来的不便。在以上发现基础上,课题组深入研究发现,含铁水滑石微晶在低温、常压晶化或在外磁场作用下存在条件下晶化,均能够形成规整的

球形铁氧体,与无磁场存在相比,该球形铁氧体较传统的高温焙烧法所得产物具有粒径小、形状规整等特点。

1 实验部分

1.1 合成

在氮气保护条件下,将一定量的 $M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($M=Mg^{2+}$ 、 Co^{2+} 或者 Ni^{2+})、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 置于圆底烧瓶中,用氮气饱和的去离子水配制混合盐溶液($c_{M^{2+}}=0.27\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{Fe^{2+}}=0.27\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{Fe^{3+}}=0.27\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。然后在氮气保护的条件下,将 NaOH 和 $NaCO_3$ 混合碱溶液($c_{NaOH}=1.50\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{NaCO_3}=0.70\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,经脱气处理)在搅拌条件下滴加到上述混合盐溶液中,至 pH=11 左右,室温晶化反应体系 6 h。然后将上述制得的浆液水浴至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 持续晶化 12 h(敞开体系),然后用去离子水反复洗涤至中性,并将产物转入 Schlenk 瓶中真空干燥,密封保存。

1.2 试剂与仪器

所涉及的化学试剂 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 等,均为分析纯,北京化学试剂厂产品。

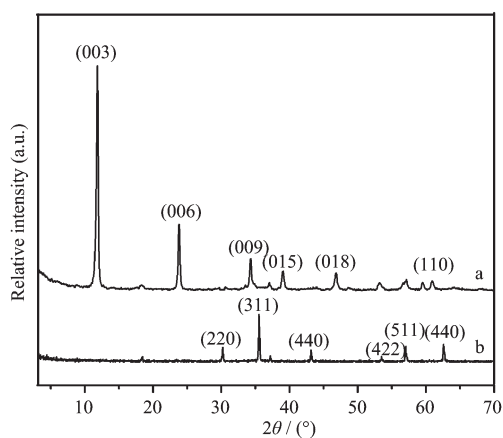
所用仪器如下:日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪, $Cu\ K\alpha$ 射线, $\lambda=0.15418\text{ nm}$, 仪器误差 $\pm 0.04^{\circ}$, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 30 mA, 扫描速度 $5^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描范围 $3^{\circ}\sim 70^{\circ}$; 德国 Bruker Vector 22 型红外光谱仪, 样品/KBr=1/100, 分辨率 2 cm^{-1} , 扫描范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$; 日本 Hitachi S-4700 型扫描电子显微镜, 工作电压为 15 kV; 吉林大学应用磁学 JDM-13 型振动样品磁强计, 测量范围 $-15000\sim 15000\text{ Oe}$, 样品质量约为 20 mg。

2 结果与讨论

2.1 合成化合物的结构分析

图 1 为 pH 值为 11 的环境下室温晶化 6 h 和 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 持续晶化 12 h 后所得含钴化合物的 XRD 图。从图 1a 可以看出,室温晶化 6 h 所得化合物系典型的钴铁水滑石结构物质。当其进一步 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 晶化 12 h 后,绝大部分水滑石微晶发生了晶型转化,其晶体结构表现出典型的尖晶石型材料特征^[11]。

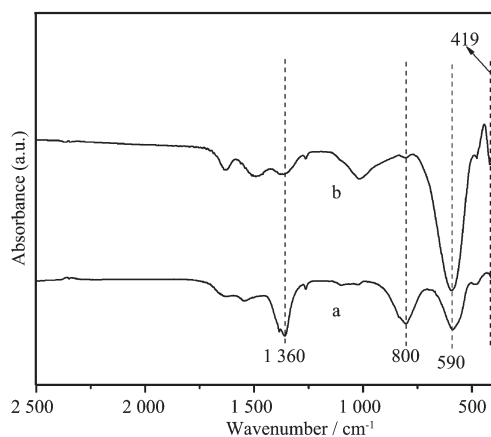
FTIR 光谱(图 2)显示,钴铁水滑石微晶经过 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 晶化 12 h 后,位于 1360 cm^{-1} 处钴铁水滑石层间 CO_3^{2-} 的 C-O 弯曲振动以及位于 802 cm^{-1} 处水滑石骨架中 $Fe^{2+}-O$ 的吸收峰强度大大减弱。而在晶



a: 6 h at room temperature; b: 12 h at 100 °C

图 1 不同晶化时间所得产物的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples aged for different times

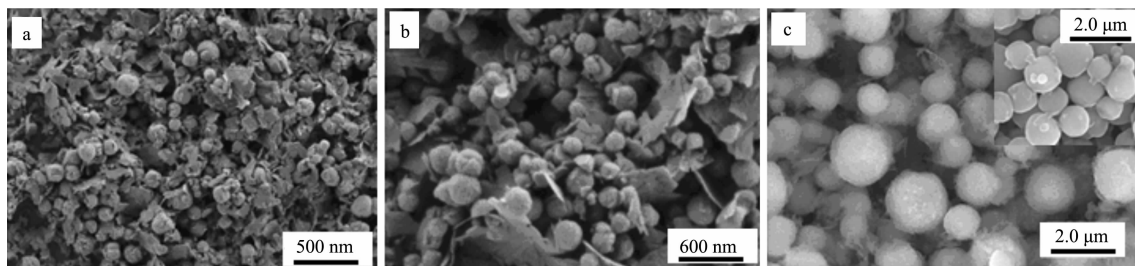


a: 6 h at room temperature; b: 12 h at 100 °C

图 2 不同晶化时间所得产物的 FTIR 图

Fig.2 FTIR spectra of samples aged for different times

化后的产物中,位于四面体晶格中的 $\text{Co}^{2+}\text{-O}$ 以及八面体晶格中 $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ 红外吸收明显加强(分别位于 592 cm^{-1} 处和 419 cm^{-1} 处),说明原水滑石的骨架结构遭受破坏,而新的符合尖晶石结构的物质已经形成。这与本课题组以前的研究结果相一致^[17]。



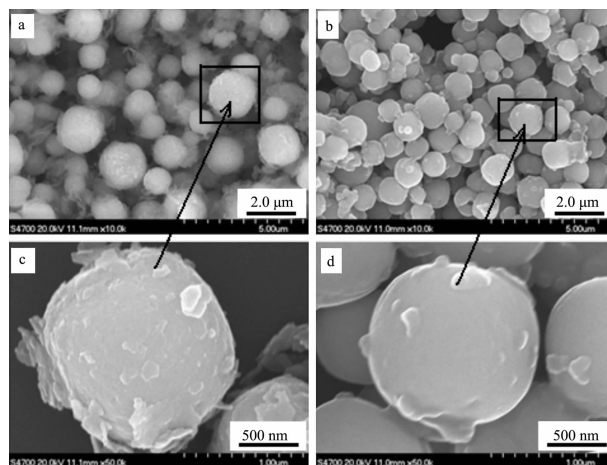
a: pH=9; b: pH=10; c: pH=11

图 4 常温晶化 6 h 后,在 100 °C、晶化时间为 12 h、不同的碱性溶液中合成样品的形貌

Fig.4 SEM images of samples aged in alkaline solution with different pH values

2.2 合成化合物的形貌分析

扫描电镜照片显示(图 3),以上合成水滑石微晶经过晶化后粗产物的形貌接近常规高温焙烧法所得产物的形貌。但当这些粗产物经过浓盐酸洗涤并去除体系的非铁氧体成分后,所得到的纯铁氧体呈现出非常规则的球型,这些球状产物的直径大约为 $1.0\text{ }\mu\text{m}$,且粒径大小也随晶化条件的改变而改变。这些球形颗粒很可能是由许多铁氧体微小粒子相互作用而形成的。那么究竟是什么原因促使了铁氧体小球的生成?这些球型铁氧体的形成与其组成到底有一种什么样的关系等都是本论文所要探讨的问题。



a and b: SEM images of samples before and after washing with HCl solution; c and d: magnified images of a and b

图 3 总晶化 18 h 后产物被浓盐酸浸泡前后的扫描电镜照片及其局部放大照片

Fig.3 SEM images of the aged product(18 h)

2.3 酸碱度对合成样品形貌的影响

酸碱度对于晶体的合成有较大的影响。在 100 °C、晶化时间为 12 h、不同的碱性溶液中合成样品的形貌如图 4 所示。通过分析我们可以发现,当反应体系的碱性越强时(混合溶液的酸碱度控制在 pH

值为12以下),反应最初生成的水滑石微晶越容易转化成尖晶石型铁氧体;而且尖晶石的球形形貌也随环境碱性的增强而越规整,颗粒的平均粒径也在逐渐增大。这可能是由于溶液的pH值对水滑石生长基元的形成速度以及酸碱度控制晶型转化速度有关。对于水滑石来说,其形成是受溶液的酸碱度控制的,因为在一定的pH值范围内(12以下),溶液的碱性增强更有利于大量的水滑石微晶的瞬间形成。对于一般水滑石来说(即非铁系水滑石),其晶化过程是水滑石微晶的生长过程,最后生成体积更大的片状水滑石晶体(为水滑石微晶中生长不规则的部分溶解而新的、更大的、更规则的水滑石微晶逐渐形成过程)。但对于铁系水滑石微晶来说,其在一定温度条件下晶化过程有可能与传统的水滑石晶化过程是不一样的。在这样的一个体系当中,最初生成的水滑石微晶骨架可能大部分发生分解,由M-O-M'(M'和

M均为金属离子)结构生成M-OH和M'-OH结构,进而 $M(OH)_n$ 和 $M'(OH)_n$ 结构单元发生相互聚合并向尖晶石型晶体结构过度,该过程伴随着新的M-O-M'键的形成和基本结构单元之间脱水现象的发生。如果以上假设成立,那么在这样一个过程当中, $M(OH)_n$ 和 $M'(OH)_n$ 的形成速度将对整个晶化起到决定性的作用。当晶化环境的pH值较高时,由M-O-M到 $M(OH)_n$ 和 $M'(OH)_n$ 结构单元的形成速度较缓慢,也就是说,此时水滑石微晶骨架中M-O-M'断裂速度较慢(因为水滑石在碱性环境中较稳定),这样围绕着少量的 $M(OH)_n$ 和 $M'(OH)_n$ 单元而发生聚合脱水进而形成规整颗粒晶体的概率大大增加。由于溶液中有大量的 Fe^{3+} 存在,此时 Fe^{3+} 和 M^{2+} 倾向于向八面体晶格和四面体晶格共同组成的尖晶石型晶体方向发展,从而形成粒径较大的尖晶石型铁氧体^[18]。该晶型转化可能途径如图5所示。

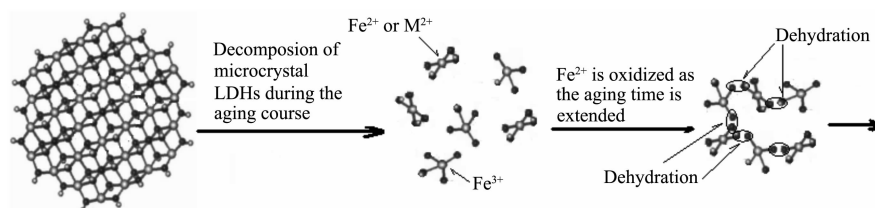
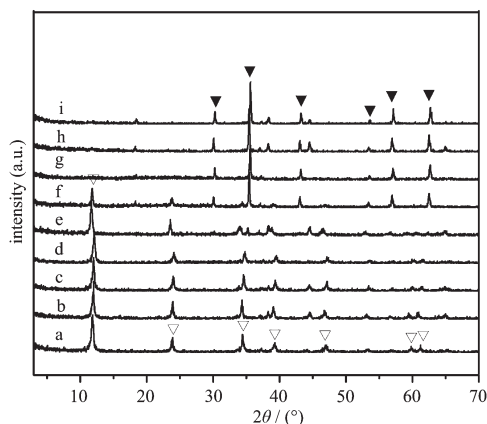


图5 低温、常压条件下,从水滑石微晶到尖晶石型铁氧体转化的可能过程示意图

Fig.5 A scheme for the course changing from LDHs microcrystal to spinel ferrites

2.4 晶化时间对铁氧体转化的影响

对于 $Co^{2+}/Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 体系来说,产物晶型的转化与晶化时间的关系可以通过图6明显看出(晶化温度



a: 1 h before age; b: 0.5 h before age; c: 0 h before age; d: aged for 0.5 h; e: aged for 1 h; f: aged for 1.5 h; g: aged for 2 h; h: aged for 2.5 h and i: aged for 3 h (∇: diffraction peaks from LDHs; ▼: diffraction peaks from spinel ferrites)

图6 在100 °C不同晶化时间条件下所得样品的XRD图

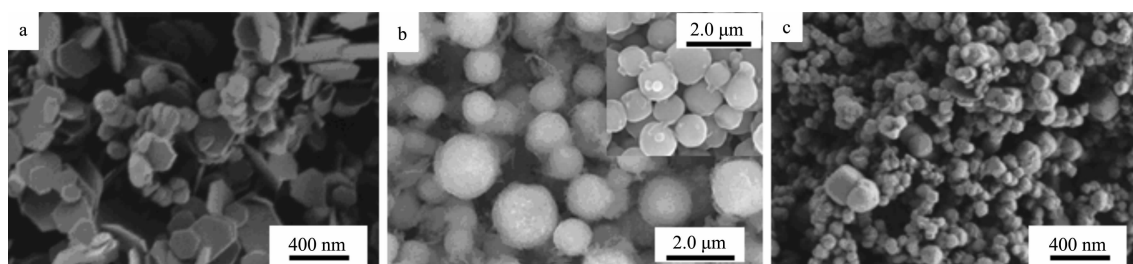
Fig.6 XRD patterns of the sample aged for different times(aging temperature: 100 °C)

为100 °C)。研究发现,样品晶化前(曲线6a、6b、6c)具有典型的水滑石结构特征。当样品晶化0.5 h后仍未发现其晶型的转变(如6d所示)。当晶化1 h后,原 $Co^{2+}/Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 水滑石的层间距开始变大,水滑石的特征X-射线衍射逐渐减弱,此时尖晶石特征衍射开始出现(如6e所示)。当样品继续晶化,这种化合物结构上的变化进一步加强。当样品晶化到2 h后,原水滑石的特征衍射彻底消失,样品则只具备尖晶石的特征衍射(如6g所示)。以上晶化结果表明,在本研究体系中,随着晶化时间的增加,合成初期所形成的水滑石微晶发生了一个层板的解体过程,解体后的单元体系进而会发生重新组合生成尖晶石结构物质,进一步证明了图5的分析结果。

2.5 原始溶液中 Fe^{2+} 含量对晶体转化及合成化合物形貌的影响和磁性能分析

对于尖晶石型化合物来说,处于八面体中心的 Fe^{3+} 将对化合物形成起到决定性的作用,只有当 M^{2+} 和 Fe^{3+} 物质的量的比等于1:2时,才能形成结构完美的尖晶石晶体。论文考察了投料时 $n_{Co^{2+}}:n_{Fe^{2+}}:n_{Fe^{3+}}$ 分别

为 2:1:1、1:1:1 以及 1:2:1 情况下所合成样品情况(合成条件:环境 pH 为 11, 晶化温度为 100 °C), 合成化合物球形颗粒的形貌如图 7 所示。从图可以明显看出, 当混合体系中 Fe^{2+} 所占比例较小时(例如 $n_{\text{Co}^{2+}}:n_{\text{Fe}^{2+}}:n_{\text{Fe}^{3+}}$ 为 2:1:1), 扫描电镜照片显示晶化后产物为片状和颗粒状物质共同组成的混合物(片状物质可能是未转化的水滑石, 颗粒状物质则可能是尖晶石型铁氧体); 当 Fe^{2+} 所占比例较高时(例如 $n_{\text{Co}^{2+}}:n_{\text{Fe}^{2+}}:n_{\text{Fe}^{3+}}$ 为 1:2:1), 合成产物为外形不规则的颗粒状物质; 只有当 3 种金属离子的比例严格地按照 1:1:1 进行投料时, 产物才能形成规则的球形且粒径较大(平均粒径为

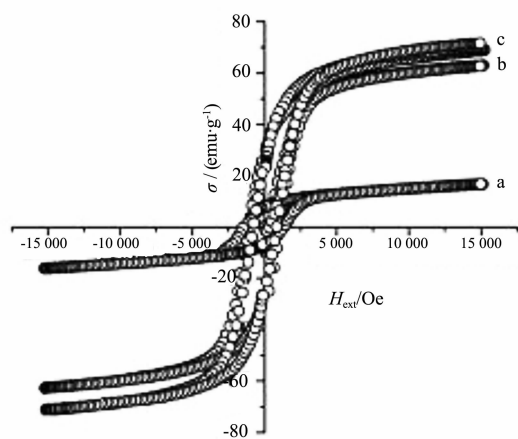


a: 2:1:1; b: 1:1:1; c: 1:2:1

图 7 不同铁元素含量的合成晶化产物的扫描电镜照片

Fig.7 SEM images of the samples synthesized with different mole ratio of $\text{Co}^{2+}:\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$

以上不同比例所合成的铁氧体或含铁氧体混合物的饱和磁化强度曲线如图 8 所示。从图示可以发现 3 种产物的饱和磁化强度按 $n_{\text{Co}^{2+}}:n_{\text{Fe}^{2+}}:n_{\text{Fe}^{3+}}$ 比例大小顺序为 2:1:1 < 1:2:1 < 1:1:1。与前面的分析结果相一致。



a: 2:1:1; b: 1:2:1; c: 1:1:1

图 8 在相同条件下(晶化温度 100 °C、晶化时间 12 h), 不同元素比例所合成产物的饱和磁化强度曲线

Fig.8 Hysteresis loops for the samples synthesized with different molar ratios of $\text{Co}^{2+}:\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$

2.6 磁场的存在对合成样品形貌的影响

以上所合成的钴铁氧体(或含铁氧体的混合物)

1.5 μm 左右, 酸洗以后的纯铁氧体平均粒径在 1.0 μm , 见图 7b 右上方), 当然这种球型材料里面还含有经水滑石转晶时形成的碳酸盐类化合物杂质。以上分析结果还可以通过晶化后产物的磁学性质反映出来。由于 CoFe_2O_4 尖晶石型铁氧体内金属离子的比例 $n_{\text{Co}^{2+}}:n_{\text{Fe}^{2+}}=1:2$, 当投料时 $n_{\text{Co}^{2+}}:n_{\text{Fe}^{2+}}:n_{\text{Fe}^{3+}}$ 为 1:1:1, 形成水滑石前体中的钴、铁物质的量的比恰好为 1:2。因此此种情况下水滑石基本上可以完全转化成尖晶石, 而其他杂质盐较少。当 Fe^{2+} 比例过量, 虽然有利于晶型的转化^[17], 但是不利于晶体的长大。当 Fe^{2+} 比例不足时, 则不利于晶型转化的进行。

均是在外加磁场存在条件下得到的(合成过程伴随电磁搅拌进行)。2000 年, Walker 及其同事们^[13]在研究锗和硅的几个合金晶体成长实验时, 发现了磁场对晶体成长过程的明显控制效果, 那么, 对于铁氧体这种软铁磁性材料来说, 磁场的存在到底会对其晶体生长起多大效果? 我们对外磁场参与与完全没有磁场存在下两种合成条件下的情况进行比较时发现, 在外磁场中合成的铁氧体产物粒子明显大于非磁场存在条件下转晶产物, 二者的扫描电镜照片如图 9 所示(合成条件: 环境 pH 值为 11, 晶化温度为 100 °C)。在外磁场存在条件下, 晶化产物的平均粒径为 1.0 μm (酸洗以后的纯铁氧体粒径稍小, 见图 9a 的右上方); 而无磁场存在时, 样品的平均粒径为 0.6 μm 。而且在磁场环境中晶化产物的粒子形貌规整度明显要好于非磁场环境中的晶化产物。这种磁场化作用效果可以用图示 10 加以诠释。在外加磁场环境中, 伴随着大量铁氧体微晶的形成, 溶液中这些微小铁氧体晶粒不但遵循普通的晶化机理, 而且还被外磁场磁化而形成一个个小磁体, 这些小磁体的 N、S 极相互吸引促使了更大磁性粒子的生成。而在非外场(包括外磁场和外电场)环境中, 具有软铁磁性的微晶粒子间不存在彼此间的相互吸引关系, 晶体的

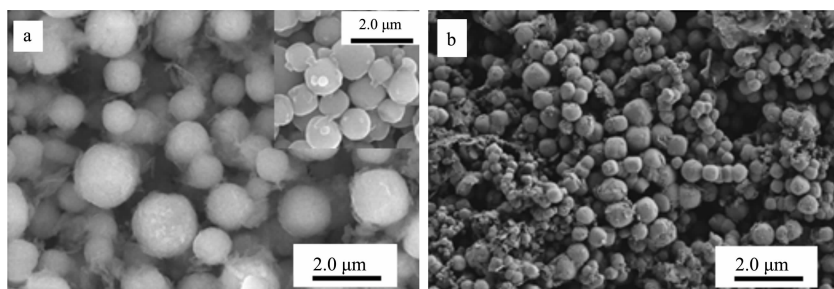


图 9 在有、无外界磁场的存在条件下所合成的钴铁铁氧体扫描电镜照片

Fig.9 SEM images of the samples synthesized with (a) and without magnetic field (b)

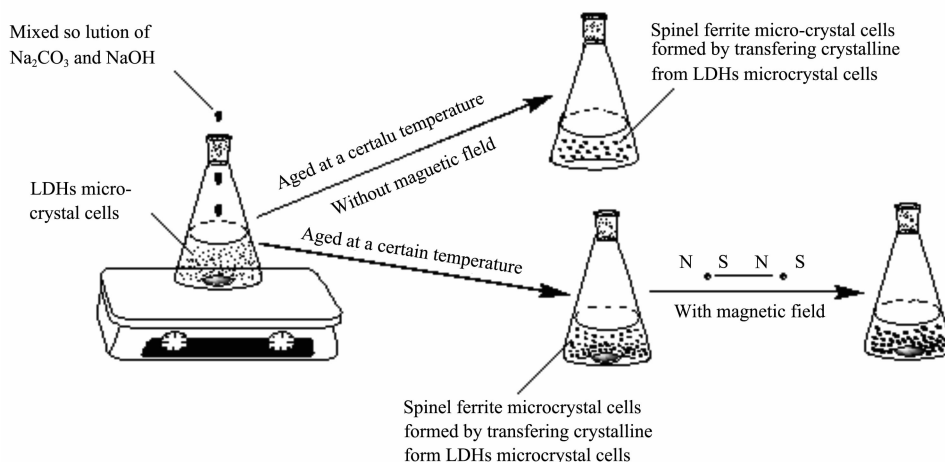


图 10 外磁场的存在合成产物形成的影响可能示意图

Fig.10 A scheme for the magnetic effect on the synthesis of spherical spinel ferrite

形成只遵循普通碰撞生长机理,得到粒子的尺寸相对要小了许多。因此,通过外加磁场参与手段能够达到控制铁氧体粒子大小的目的。

2.7 M^{2+} 的改变对磁性粒子形成的影响

本论文在研究钴水滑石微晶向钴铁氧体转化的同时,还考察了二价金属离子的改变对铁氧体粒子的形貌及大小的影响。图 11 为不同组成 $M^{2+}/Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 水滑石微晶经过 100 °C 水浴晶化 24 h (在外界磁场存在下) 转化为 M 铁氧体后的扫描电镜照片。在相同合成条件下, $MgFe_2O_4$ 的粒径直径在 50 nm 以下,且其形貌为非完全的球形; $NiFe_2O_4$ 直径大约为

750 nm, 约为 $CoFe_2O_4$ 晶粒的一半, 颗粒形貌比 $MgFe_2O_4$ 规整, 接近于球形; 而 $CoFe_2O_4$ 则具备比较完美的球形形貌, 且平均粒径达到 1.0 μm (酸洗以后的纯铁氧体形貌在图 b 的右上方), 但 $ZnFe_2O_4$ 颗粒直径又重新下降到 500 nm 以下。以上结果表明, 通过低温、常压水滑石转晶而得到的铁氧体颗粒形貌差异可能与二价金属元素所处周期表中的位置有关: 在第 4 周期中, Co 右边的金属元素形成尖晶石型铁氧体的转化难度在逐渐增加, 远离 Co 元素的主族金属元素 Mg 形成颗粒相对较小, 且不太容易形成球形颗粒。这种不同族元素控制磁性颗粒大小的内

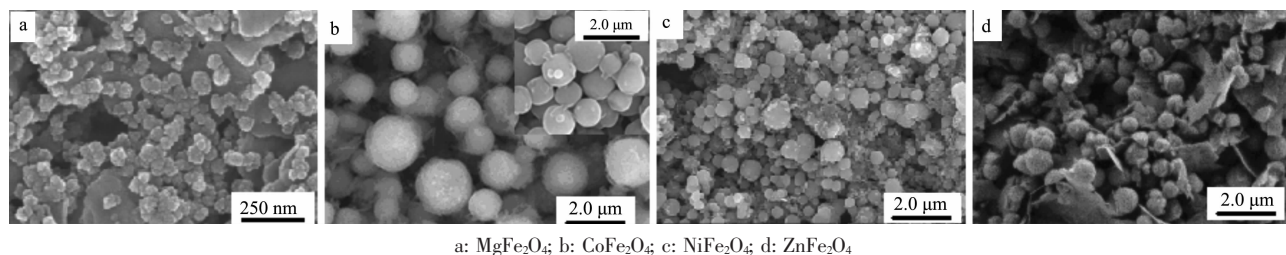
a: $MgFe_2O_4$; b: $CoFe_2O_4$; c: $NiFe_2O_4$; d: $ZnFe_2O_4$

图 11 不同二价金属元素组成的由水滑石微晶晶化产物的扫描电镜照片

Fig.11 SEM images of the samples synthesized with different M^{2+} , Fe^{2+} and Fe^{3+} under normal pressure and 100 °C

在原因目前尚不明了,需要深入进行研究。

3 结 论

低温、常压条件下由含铁水滑石微晶到尖晶石铁氧体的转化结果表明:(1)在外磁场存在条件下,能够成功地实现由钴铁水滑石微晶到钴铁氧体转化,所合成的钴铁氧体为规则的球形,铁氧体颗粒的平均粒径为 $1.0\ \mu\text{m}$; (2)这种由水滑石微晶到尖晶石铁氧体之间的转化受金属离子的物质的量的比、溶液的环境酸碱度等因素影响很大,只有在合适的 M^{2+} 和 Fe^{2+} 以及 Fe^{3+} 物质的量的比以及适当的溶液 pH 值等条件下,才能够得到形貌规整的、粒径较大的球形铁氧体颗粒; (3)外界磁场的存在对磁性铁氧体球形颗粒的形成有较大影响, 在外磁场存在条件下,能够得到粒径较大、且形貌规整的铁氧体粒子,无外界磁场存在下,铁氧体粒子的形貌不规整且粒径较小; (4)球形铁氧体粒径及形貌与组成该铁氧体的二价金属离子所处的周期表位置有很大关系,在第4周期中,Co 右边的金属元素形成尖晶石型铁氧体的转化难度在逐渐增加,远离 Co 元素的主族金属元素 Mg 形成颗粒相对较小,且不太容易形成球形颗粒。

参考文献:

- [1] OHandley R C. *Modern Magnetic Materials Principles and Applications*. New York: John Wiley & Sons. Inc., **2000**.
- [2] Liu J J, Li F, Duan X, et al. *Chem. Comm.*, **2003**:542-543
- [3] MENG Wei-Qing (孟伟青). *Thesis for the Doctorate of Beijing University of Chemical Technology* (北京化工大学博士论文). **2004**.
- [4] Šepelák V, Steinike U, Uecker D Chr, et al. *Solid State Chem.*, **1998**,**135**:52-58
- [5] Orgel L E. *An Introduction to Transition Metal Chemistry: Ligand Field Theory*. London: Methuen Publisher, **1996**.
- [6] GONG Rong-Zhou (龚荣洲), CEN Kuang (岑 况). *J. Wuhan Polytechnic University (Wuhan Daxue Xuebao)*, **1999**,**21**(6):1-2
- [7] Lee J H, Rhee S W, Jung D Y. *Chem. Mater.*, **2004**,**16**: 3774-3779
- [8] LIU Jun-Jie (刘俊杰). *Thesis for the Masterate of Beijing University of Chemical Technology* (北京化工大学硕士论文). **2004**.
- [9] XIONG Gang (熊 纲), YANG Xu-Jie (杨绪杰), WANG Xiao-Hui (王晓慧), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1998**,**19**(9):1467-1470
- [10] GAN Zhi-Ping (甘治平), GUAN Jian-Guo (官建国). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2005**,**26**(11):1986-1989
- [11] CAI Yan (蔡 砚), WANG Yao-Wu (王要武), HE Xiang-Ming (何向明), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2004**,**19**(5):1058-1064
- [12] LI Yong-Kun (李永坤), HUANG Ke-Long (黄可龙), LIU Su-Qin (刘素琴), et al. *J. Funct. Mater. Devices (Gongneng Cailiao Yu Qijian Daobao)*, **2007**,**13**(4):389-393
- [13] XIAO Li (肖 利), FANG Zheng (方正), LI Yuan-Zhai (李元高), et al. *Mater. Rev. (Cailiao Daobao)*, **2004**,**18**:147-149
- [14] Li F, Liu J J, Duan X, et al. *Chem. Mater.*, **2004**,**16** (8): 1597-1602
- [15] ZHANG Wei-Min (张卫民), SONG Xin-Yu (宋新宇), LI Da-Zhi (李大枝), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2004**,**25**(5):797-801
- [16] John W, Hilsenbeck J, Oster A, et al. *Adv. Mater. Proc.*, **2000**,**158**(2):23-25
- [17] Xu Q H, Wei Y B, Liu Y, et al. *Solid State Sci.*, **2009**,**11**: 472-478
- [18] LIU Ya-Hui (刘亚辉), GUO Yu-Hua (郭玉华), WU Jing-Yi (吴静怡), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2008**,**29**(6):1171-1175