

## 掺杂对棒状纳米 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 形貌和性能的影响

李巧玲\* 常传波 王永飞

(中北大学理学院化学系, 太原 030051)

**摘要:** 以  $\text{FeCl}_2$  为原料, 利用化学沉淀法制备了针状纳米  $\alpha\text{-FeOOH}$  中间体, 并通过柠檬酸法在针状纳米  $\alpha\text{-FeOOH}$  表面包裹锶的柠檬酸配合物, 煅烧后形成的棒状纳米  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  并分别在共沉淀和溶胶-凝胶 2 个不同过程中对纳米  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  进行镧掺杂。采用 XRD, TEM 和振动样品磁强计(VSM)对  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  及掺杂锶铁氧体的结构、形貌及磁性能进行了表征。结果表明: 沉淀法和柠檬酸法相结合后制得的针状前驱体于 900 °C 煅烧后可制得平均直径为 40 nm, 长径比为 15~20 的棒状纳米  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 。在沉淀过程中对前驱体进行掺杂后制得的  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  较同温度时在溶胶-凝胶过程中进行掺杂制得样品的长径比有所增加, 进而使得  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  的各向异性变大, 磁性能增加, 且在沉淀过程中掺杂镧后, 样品的矫顽力和饱和磁化强度达到最大值时,  $x$  值明显大于溶胶-凝胶过程中进行掺杂制得的棒状  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ 。利用共沉淀法掺杂后, 当  $x=0.15$  时制备的样品的矫顽力最大为 6 179.1 Oe, 此时样品的饱和磁化强度和剩余磁化强度分别 65.7 和 38.4  $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当  $x=0.2$  时制备的样品的饱和磁化强度达到最大值为 67.3  $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ , 样品的矫顽力为 5852.7 Oe。

**关键词:** 棒状  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ; La 掺杂; 长径比; 磁性能

中图分类号: O614.23\*2; O614.81\*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)05-0769-06

## Effect of Doping on Morphology and Properties of Rod-Like Nano- $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

LI Qiao-Ling\* CHANG Chuan-Bo WANG Yong-Fei

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

**Abstract:**  $\text{FeCl}_2$  was used for preparing needle-like  $\alpha\text{-FeOOH}$  intermediate by chemical precipitation method. Then the needle-like  $\alpha\text{-FeOOH}$  was enwrapped by the complex of the citrate acid and  $\text{Sr}^{2+}$  by citrate acid method. The rod-like nano- $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  was obtained after the calcination of enwrapped  $\alpha\text{-FeOOH}$  precursor.  $\text{La}^{3+}$  was doped into the nano- $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  in the coprecipitation processes and sol-gel processes, respectively. The phase, morphology, particle size, and the magnetic properties of samples were studied by XRD, TEM and vibrating sample magnetometer(VSM). The results show that the rod-like  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  with an average diameter of 40 nm and the slenderness ratio of 15~20 is obtained by the combination of the precipitation method and citrate acid method. It is also found that the rod-like  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  obtained by La doping in the precipitation process is with smaller particles and higher slenderness ratio,  $x$  values higher than that by doping in the sol-gel process, resulting in the increased shape anisotropy and magnetic properties. As  $x=0.15$ , the optimum coercivity, saturation magnetization, and residual magnetization for the samples by doping La in the precipitation process are 6 179.1 Oe, 65.7 and 38.4  $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectively. As  $x=0.2$ , the maximal saturation magnetization for the sample is 67.3  $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ , and the coercivity is 5852.7 Oe.

**Key words:** rod-like nano- $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ; doping La; slenderness ratio; magnetic properties

收稿日期: 2009-11-25。收修改稿日期: 2010-02-27。

国家自然科学基金(No.20571066, 20871108)资助项目。

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

第一作者: 李巧玲, 女, 44 岁, 教授; 研究方向: 纳米材料的软化学合成。

## 0 引言

M-型六角晶系锆铁氧体不仅被用作永磁体,还广泛地应用于微波装置、光磁设备或高密度记录仪中。铁氧体的磁性质诸如自磁化强度、矫顽力和磁向各异性主要取决于样品的纯度、尺寸、形貌、成分以及离子分布。因此锆铁氧体性能的提高,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<sup>[1-3]</sup>。通过掺杂或组合掺杂来实现各种离子代换是研究磁性材料的耦合作用和磁晶各向异性等本征特性以及改善材料磁性能和物理性能的重要方法之一,早在 19 世纪 70 年代,人们就发现添加稀土元素  $\text{La}^{3+}$  和过渡金属元素  $\text{Co}^{2+}$  可以提高六角晶系铁氧体的性能<sup>[4]</sup>。同时由于低维纳米结构材料,诸如纳米棒与纳米线具有不同寻常的性质而具有功能化和实际应用价值<sup>[6-7]</sup>,故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<sup>[8]</sup>。通常,锆铁氧体的制备方法包括共沉淀法<sup>[9]</sup>、金属有机物水解法<sup>[10]</sup>、sol-gel 法<sup>[11-12]</sup>、热解法<sup>[13]</sup>、柠檬酸法<sup>[14,15]</sup>、玻璃晶化法<sup>[16]</sup>、水热法<sup>[17]</sup>、以及微乳液法<sup>[18]</sup>等。但对于  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  纳米棒的制备报道较少,且一般长径比在 10 以内,长径比超过 15 的尚未见报道。

本工作中采用化学沉淀-柠檬酸法制备了长径比大于 15 的棒状的 M-型六角晶系纳米锆铁氧体,并在此基础上,在沉淀和溶胶-凝胶 2 个不同的过程中对  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  进行  $\text{La}^{3+}$  掺杂制得了  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  ( $x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$ ), 并系统地研究了棒状纳米  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  的形成工艺以及  $\text{La}^{3+}$  取代物对样品形貌、物相以及磁性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验方法

(1) 称取一定量的  $\text{FeCl}_2$  以及 1 g 聚乙二醇,并按  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$ ) 称取  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于适量的去离子水中,在磁力搅拌器上常温搅拌至完全溶解。同时将已称好的  $\text{NaOH}$  溶于 80 mL 的蒸馏水中,在磁力搅拌器上搅拌至完全溶解,将  $\text{NaOH}$  溶液迅速倒入  $\text{FeCl}_2$  溶液中,升温到 40  $^{\circ}\text{C}$ ,恒温反应 12 h,离心分离,用去离子水洗滌沉淀,重复至洗涤液显中性,于干燥箱中 80  $^{\circ}\text{C}$  干燥得到纯的或  $\text{La}^{3+}$  掺杂的针状  $\alpha\text{-FeOOH}$  中间体。

(2) 称取一定量的上述自制的  $\alpha\text{-FeOOH}$  置于去离子水中,微波震荡 30 min。按物质的量的比( $n_{\text{Fe}}:n_{\text{La}}$ )/ $n_{\text{Sr}}=8.5/1$  称取一定量的  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  溶于适量去离子水中,在磁力搅拌器上加热搅拌至完全溶解,按柠檬酸与锆离子的物质的量的比为 1:1,加入柠檬酸,混合均匀后用氨水调节 pH 值到 6,继续加热搅拌使溶剂蒸发到 10 mL 左右形成溶胶,将溶胶倒入微波震荡器分散后的  $\alpha\text{-FeOOH}$  悬浊液中,继续于搅拌器上加热搅拌至溶胶在  $\alpha\text{-FeOOH}$  表面形成凝胶为止,将凝胶在 90  $^{\circ}\text{C}$  左右的干燥箱中干燥制得前驱体样品。将前驱体放入马弗炉中在空气氛于不同温度下煅烧 3 h 得到  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$ ) 样品。

(3) 同理称取一定量的上述未掺杂  $\text{La}^{3+}$  的  $\alpha\text{-FeOOH}$  置于适量去离子水中,微波震荡 30 min。按物质的量的比 ( $n_{\text{Fe}}:n_{\text{La}}$ )/ $n_{\text{Sr}}=8.5/1$  以及  $n_{\text{La}}/n_{\text{Fe}}=x/(12-x)$ ,称取一定量的  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于定量去离子水中,在磁力搅拌器上加热搅拌至完全溶解,按柠檬酸与锆和镧离子的物质的量的比为 1:1,加入柠檬酸,重复以上实验制得前驱体,于马弗炉中空气氛不同温度下煅烧 3 h 得到  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  样品。

### 1.2 样品表征与测试

用日立 H-800 型透射电子显微镜(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( $\text{Cu}$  靶,  $K\alpha$  射线,镍滤波片滤波,  $\lambda=0.15418$  nm, 靶电压 40 kV, 靶电流 200 mA,步进扫描,步长 0.02 $^{\circ}$ ,扫描速率 4 $^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ ,扫描范围 20 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$ )分析样品的相结构;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 棒状纳米 $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ 的物相分析

利用 X 射线衍射仪(XRD)对样品的物相进行分析,结果列于图 1,图 2 和图 3。图 1 为化学沉淀-柠檬酸法制备的未掺杂的中间体以及棒状纳米  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  的 XRD 图,图中样品的 XRD 特征峰与  $\alpha\text{-FeOOH}$  的 JCPDS 标准卡片(PDF No.:03-0024,图中标 1 的为标准卡中  $\alpha\text{-FeOOH}$  的特征峰) 和  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  的 JCPDS 标准卡片(PDF No.24-1207,图中标 2 的为标准卡中  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  的特征峰)对比可以看出:通过化学沉淀法制备的中间体为纯的  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,同时由图可知包裹柠檬酸配合物后于 800  $^{\circ}\text{C}$  煅烧后制得样品

的 XRD 图中出现了明显的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  特征峰以及少量的  $\text{SrFe}_2\text{O}_4$  的特征峰,随着煅烧温度的进一步提高,当温度上升到  $900\text{ }^\circ\text{C}$  时,样品的 XRD 图与  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  的标准图几乎完全重合,形成了纯的  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 。图 2 为溶胶-凝胶过程中掺杂  $\text{La}^{3+}$  后于  $900\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧后制得的  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  样品的 XRD 图。图 3 为沉淀过程中掺杂  $\text{La}^{3+}$  后制备的中间体以及于  $900\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧后制得的  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  样品的 XRD 图。比较溶胶-凝胶过程中掺杂制得的  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$ ) 的 XRD 图可知,当  $x$  小于 0.2 时样品为纯的  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , 当  $x \geq 0.2$  时样品的

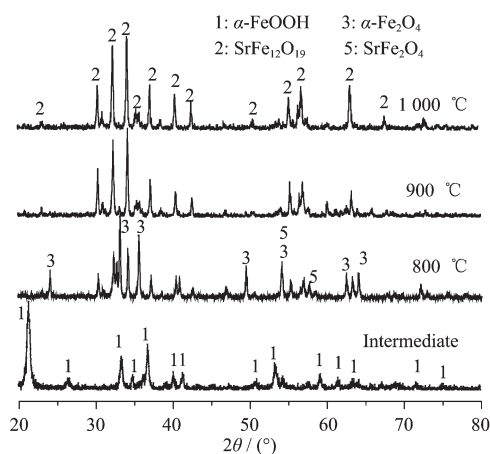


图 1 不掺杂的中间体和  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of precursors without doping (intermediates) and  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  samples

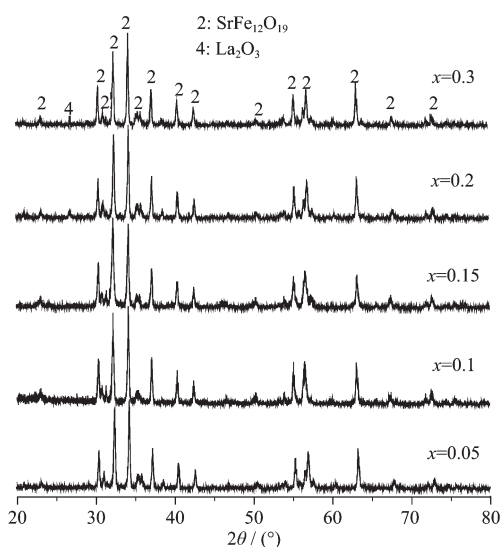


图 2 溶胶-凝胶过程中掺杂后制备的  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of doped  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  by doping in the sol-gel process

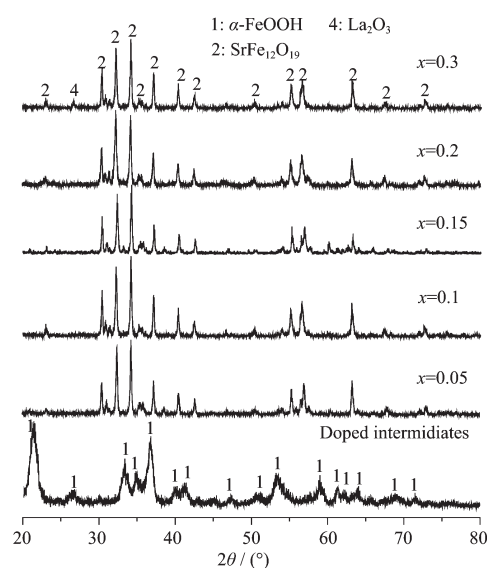


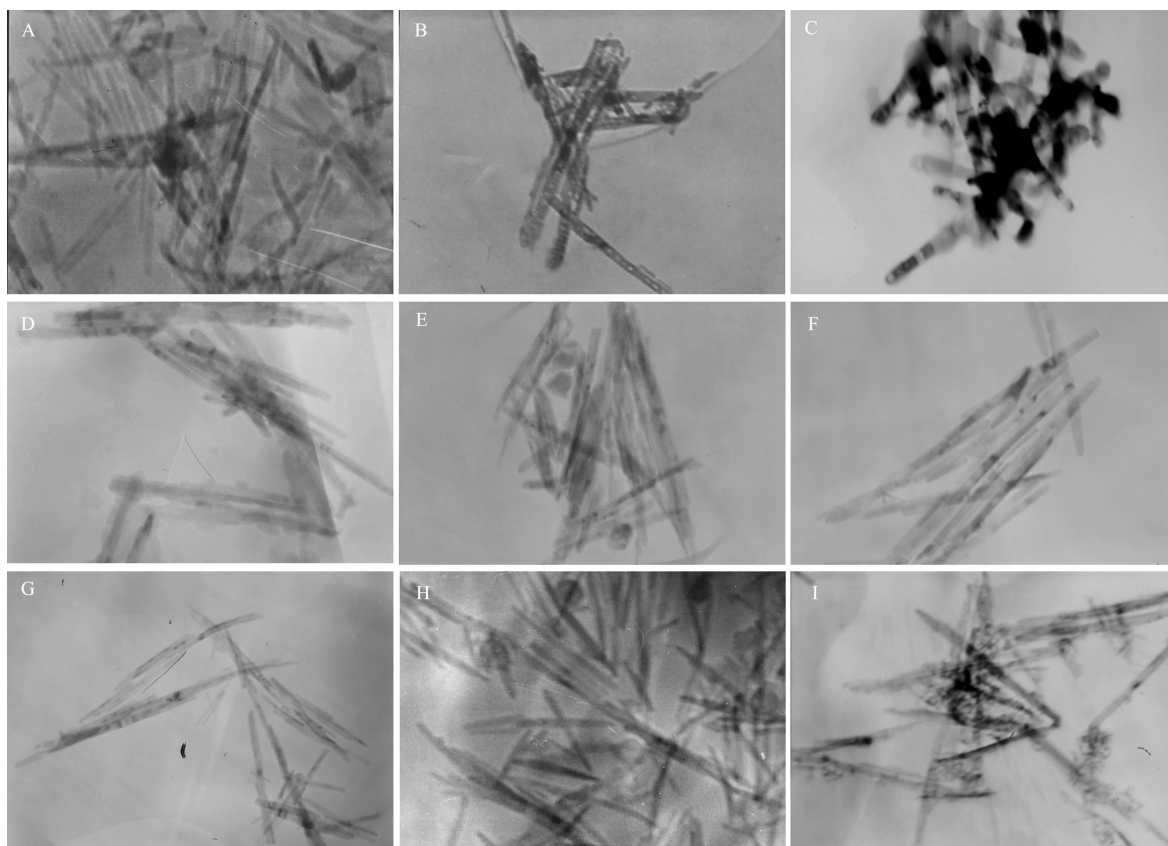
图 3 沉淀过程中掺杂后制备的中间体和  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  样品的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of doped intermediates and doped  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  by doping in the precipitation process

XRD 图中出现了  $\text{La}_2\text{O}_3$  特征峰,且随着  $x$  的增加  $\text{La}_2\text{O}_3$  的特征峰的相对强度增加。在沉淀过程中掺杂后制备的中间体样品的 XRD 图谱中并未出现  $\text{La}_2\text{O}_3$  的特征峰,样品仍为纯的  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,于  $900\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧后制得的掺杂的  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  样品,只有当  $x=0.3$  时出现了  $\text{La}_2\text{O}_3$  杂相,明显晚于溶胶-凝胶过程中掺杂后制得的样品,可见在沉淀过程中更有利于进行  $\text{La}^{3+}$  掺杂。

## 2.2 棒状纳米 $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ 的 TEM 分析

用透射电子显微镜(TEM)对沉淀-柠檬酸法制备的  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  样品的形貌和粒径进行分析。结果列于图 4,其中 A、B、C 分别为纯的  $\alpha\text{-FeOOH}$  前驱体以及柠檬酸络合物包裹后于  $900$  和  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧后制得的棒状纳米  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  样品的 TEM 图片,由图可以看出,煅烧后样品基本保持了  $\alpha\text{-FeOOH}$  前驱体的形貌,制得了平均直径为  $40\text{ nm}$ ,长度为  $800\text{ nm}$  左右,长径比在  $15\sim 20$  之间的棒状纳米  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,比较不同温度煅烧得到的  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  样品可知,随着煅烧温度的提高,样品的直径有所增加,长度下降,且晶体出现缺陷。图 D、E、F 为沉淀过程中掺杂,  $x$  分别为  $0.1, 0.2, 0.3$ ,  $900\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧后制备的样品的 TEM 图,图 G、H、I 为溶胶-凝胶过程中掺杂,  $x$  分别为  $0.1, 0.2, 0.3$ ,  $900\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧后制备的样品的 TEM 图,比较不同工艺制备的样品可以发现:采用



A:  $\alpha$ -FeOOH precursor. B, C: Citrate acid enwrapped  $\alpha$ -FeOOH calcined at 900 °C and 1 000 °C, respectively;  
D, E, F: La-doping during precipitation process with  $x$  value of 0.1, 0.2, 0.3, respectively, and the sample calcined at 900 °C;  
G, H, I: La-doping during sol-gel process with  $x$  value of 0.1, 0.2, 0.3, respectively, and the sample calcined at 900 °C

图 4 不同工艺制备的  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  的 TEM 图片

Fig.4 TEM photographs of  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  samples obtained by different methods

不同的掺杂方式制备的  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  样品都为棒状。在溶胶-凝胶过程中掺杂后制得的样品的形貌和长径比基本与不掺杂时保持一致,而利用共沉淀法掺杂可使样品的长度增加,长径比增加,从而制得了平均直径为 30 nm,长径比大于 20 的棒状  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ 。

### 2.3 棒状纳米 $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ 的磁性分析

用振动样品磁强计(VSM)对锶铁氧体样品的磁性能进行测试得出样品的磁滞回线,由磁滞回线得出样品的矫顽力和磁化强度列于表 1。从表 1 中可以看出:对于沉淀-柠檬酸法制备的棒状纳米  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,随着煅烧温度的提高, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  的矫顽力先升高后下降,当温度为 900 °C 时最大为 5 575.5 Oe,而磁化强度随煅烧温度的提高而提高,1 000 °C 煅烧后制得的  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  的饱和磁化强度和剩余磁化强度最大分别为 60.3 和 36.1  $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 。掺杂后制得的  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  的矫顽力和磁化强度随着

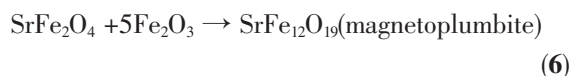
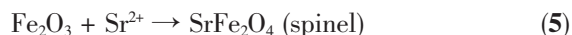
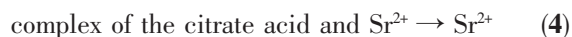
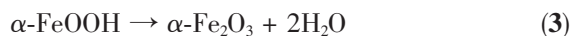
掺杂量的增加都是先增加后减少,但磁化强度的变化滞后于矫顽力的变化。在溶胶-凝胶过程中掺杂后制得的  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ,当  $x=0.1$  时矫顽力达到最大为 5 897.4 Oe,而饱和磁化强度在  $x=0.15$  时达到最大为 65.1  $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ,与文献<sup>[4]</sup>报道的柠檬酸法制备的  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  和文献<sup>[9]</sup>报道的共沉淀法制备的  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  具有相同的规律。而在沉淀过程中掺杂后制得的  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ,当  $x=0.15$  时矫顽力达到最大为 6 179.1 Oe,而饱和磁化强度在  $x=0.2$  时达到最大为 67.3  $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 。比较不同掺杂方式制备的  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  的磁性能可以发现:当  $x$  相同时,在沉淀过程中掺杂后制得的样品的磁性能明显优于在溶胶-凝胶过程中掺杂后制得的  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  的磁性能,这主要是由于长径比增加,使得样品的各向异性增加所致。利用共沉淀法掺杂后制得的  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  样品的最大矫顽力为 6 179.1 Oe,此时样品的饱和磁化强度和剩余磁化强度分别为 65.7 和 38.4  $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

表1 不同工艺制备的  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  的磁性能  
Table 1 Magnetic properties of the  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  obtained by different methods

| No                                  | $X$ or Temp. | Coercivity ( $H_c$ ) / Oe | Saturation magnetization<br>( $M_s$ ) / ( $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | Remanent magnetization<br>( $M_r$ ) / ( $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ) |
|-------------------------------------|--------------|---------------------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$     | 800 °C       | 4 724.6                   | 48.3                                                                         | 26.9                                                                       |
|                                     | 900 °C       | 5 575.5                   | 57.9                                                                         | 34.9                                                                       |
|                                     | 1 000 °C     | 5 323.9                   | 60.3                                                                         | 36.1                                                                       |
| doping in the precipitation process | 0.05         | 5 755.3                   | 59.8                                                                         | 35.7                                                                       |
|                                     | 0.1          | 6 044.5                   | 62.4                                                                         | 36.2                                                                       |
|                                     | 0.15         | 6 179.1                   | 65.7                                                                         | 38.4                                                                       |
|                                     | 0.2          | 5 852.7                   | 67.3                                                                         | 41.4                                                                       |
|                                     | 0.3          | 5 687.6                   | 60.4                                                                         | 35.8                                                                       |
| doping in the sol-gel process       | 0.05         | 5 647.4                   | 58.1                                                                         | 35.4                                                                       |
|                                     | 0.1          | 5 897.4                   | 59.9                                                                         | 36.3                                                                       |
|                                     | 0.15         | 5 726.7                   | 65.1                                                                         | 37.9                                                                       |
|                                     | 0.2          | 5 674.7                   | 63.9                                                                         | 37.7                                                                       |
|                                     | 0.3          | 5 523.5                   | 58.4                                                                         | 35.5                                                                       |

## 2.4 讨论

结合文献<sup>[20-22]</sup>以及本文中的 XRD 和 TEM 结果可知,利用化学沉淀-柠檬酸法制备  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  过程主要分为  $\alpha\text{-FeOOH}$  的形成,利用柠檬酸法在  $\alpha\text{-FeOOH}$  表面包裹柠檬酸络合物以及煅烧过程中一系列的相变过程,反应历程如下:



在此过程中,由于借助针状  $\alpha\text{-FeOOH}$  作为中间体,使得最终制得的产物保持了其中间体的形貌而得到棒状  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,同时使用柠檬酸法对  $\alpha\text{-FeOOH}$  进行包裹,使得铁以离子状态存在,与谭玉琢等<sup>[20]</sup>报道的制备  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  时使用的化学沉淀-局部规整法相比,避免了不易分解的碳酸盐或氢氧化物的出现,可以有效地降低铁氧体的形成温度。由文献<sup>[21]</sup>可知:针铁矿属于正交晶系,自身有向一维方向生长的趋势,在反应体系中,当  $\text{Fe}^{2+}$  形成  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  溶胶时,根据溶胶的相似吸附性<sup>[23]</sup>, $\text{Fe}(\text{OH})_2$  溶胶会吸附部分  $\text{Fe}^{2+}$ ,随着碱性的增加, $\text{Fe}^{2+}$  减少,部分掺杂离子  $\text{La}^{3+}$  被吸附在  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  微晶的晶面上, $\alpha\text{-FeOOH}$  晶体是在  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  晶体表面氧化形成的,吸附在  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  晶体表面的  $\text{La}^{3+}$  会保留在形成的  $\alpha\text{-FeOOH}$  微晶的晶面上。对于针状  $\alpha\text{-FeOOH}$  微晶,由于针状晶体生长的不对

称性,在最强键方向生长最快,吸附在这个晶面的  $\text{La}^{3+}$  会进入晶体内部占据  $\alpha\text{-FeOOH}$  晶体最强键方向上的  $\text{Fe}^{3+}$  的位置,导致生长台阶能减少<sup>[24]</sup>,增加了  $\alpha\text{-FeOOH}$  微晶在这个方向上的生长速率。而在  $\alpha\text{-FeOOH}$  晶体生长初期,加快其反应速率,成核较多,得到的生成物会更细、更长<sup>[25]</sup>。故而在沉淀过程中对样品进行  $\text{La}^{3+}$  掺杂制得的掺杂镧的  $\alpha\text{-FeOOH}$  较纯的  $\alpha\text{-FeOOH}$  的直径减少,长径比增加,包裹柠檬酸配合物后,于不同温度煅烧得到的  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  样品的直径下降,长径比增加。

亚铁磁性材料的磁性来自于亚晶格中自旋向上与自旋向下的磁矩之差。就  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  来说掺杂镧后,  $\text{La}^{3+}$  半径与  $\text{Fe}^{3+}$  半径相差较大,  $\text{La}^{3+}$  代替  $\text{Fe}^{3+}$  的晶格位置后,改变了铁氧体晶格结构(如畸变)和磁畴结构,从而导致自旋向上的磁矩与自旋向下的磁矩之差增大,同时由于稀土  $\text{La}$  具有双重六角晶格结构,晶体对称性低,具有很高的磁晶各向异性,在锶铁氧体中形成间隙离子取代部分铁原子,导致  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  的磁晶各向异性增大,进而使得矫顽力和饱和磁化强度的增大。随着  $\text{La}^{3+}$  用量的增加,因为  $\text{La}$  离子具有细化晶粒的作用,矫顽力随着取代量的增加而下降。同时因为随着  $\text{La}^{3+}$  用量的增加,样品中出现了复相  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,磁性相的减少,必然引起饱和磁化强度的下降。然而由 XRD 和 VSM 的结果表明:利用沉淀-柠檬酸法制备的掺杂镧的  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,在沉淀过程中掺杂制得的样品的镧的最大掺入量明显高于溶胶-凝胶过程中掺杂制得的样品,矫顽力和磁化强度的达到最大值时,  $x$  值大于溶胶-凝胶过程中掺杂制得的

样品,且更优。这可能是由于在沉淀过程中对样品进行镧掺杂时,大部分  $\text{La}^{3+}$ 并非像共沉淀法中以氧化物形式存在,而是进入  $\alpha\text{-FeOOH}$  晶格内部代替了  $\text{Fe}^{3+}$ 的位置<sup>[26]</sup>,在煅烧过程中,随着晶型的转变,掺杂镧的  $\alpha\text{-FeOOH}$  直接分解为掺杂镧的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,最后形成掺杂镧的  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,在整个晶型转变过程中  $\text{La}^{3+}$ 都处于晶体内部,且并未形成氧化物  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,也不需要破坏原有的晶体结构。同时由文献<sup>[27]</sup>可知:当  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  的粒子粒径相差不大,且为同一晶型时,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  的磁性能与样品的各向异性息息相关,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  的矫顽力主要取决于粒子的各向异性,样品的长径比越大,各向异性越大,矫顽力越高。与文献<sup>[15]</sup>报道的柠檬酸法和文献<sup>[19]</sup>报道的共沉淀法制备的球形  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  相比,矫顽力和饱和磁化强度得到了大幅度提高。同时由于在沉淀过程中掺杂镧后制备的  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  就溶胶-凝胶过程中掺杂后制得的  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  具有较大的长径比,从而表现出更为优异的磁性能。

### 3 结 论

以  $\text{FeCl}_2$  原料,利用化学沉淀法制备了针状纳米  $\alpha\text{-FeOOH}$  前驱体,并通过柠檬酸法在针状纳米  $\alpha\text{-FeOOH}$  表面包裹镧的柠檬酸配合物,煅烧后形成的棒状纳米  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  保持了前驱体的形貌。并分别在共沉淀和溶胶-凝胶 2 个不同过程中对纳米  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  进行镧掺杂。结果表明:沉淀法和柠檬酸法相结合后制得的针状前驱体于  $900\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧后可制得平均直径为  $40\text{ nm}$  长径比为  $15\sim 20$  的棒状纳米  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,掺杂后制得的  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  的矫顽力和磁化强度随着掺杂量的增加都是先增加后减少,但磁化强度的变化滞后于矫顽力的变化。当  $x=0.1$  时制得的  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  的矫顽力达到最大,而磁化强度在  $x=0.2$  时达到最大。在沉淀过程中对前驱体进行掺杂后制得  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  较同温时在溶胶-凝胶过程中进行掺杂制得的棒状  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  的长径比增加,进而使得  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  各向异性变大,磁性能增加,且在沉淀过程中掺杂镧后,样品矫顽力和饱和磁化强度达到最大值时,  $x$  值明显大于溶胶-凝胶过程中进行掺杂制得的棒状  $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ 。利用共沉淀法掺杂后,当  $x=0.15$  时制备的样品的矫顽力最大为  $6179.1\text{ Oe}$ ,此时样品的饱和磁化强度和剩余磁化强度分别  $65.7$  和  $38.4\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当  $x=0.2$  制备的样品的饱和磁化强度达到最大值为  $67.3\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ,样品的矫顽力为  $5852.7\text{ Oe}$ 。

### 参考文献:

- [1] Zaitsev D D, Kasin P E, Tretyakov Y D, et al. *Inorg. Mater.*, **2004**, *8*:881-885
- [2] Hilton T L, Parker M, Ullah M, et al. *J. Appl. Phys.*, **1994**, *75*:5960-5965
- [3] Sui X, Kryder M H. *IEEE Trans. Magn.*, **1994**, *30*:4044-4053
- [4] Li J, Rosenblum S S, Nojima W, et al. *IEEE Trans. Magn.*, **1995**, *31*:1749-1756
- [5] Taguchi H. *J. Phys. IV France*, **1997**, *7*:C1299-306
- [6] Rezlescu N, Rezlescu E, Popa P D, et al. *J. Alloys Compd.*, **1998**, *657*:275-277
- [7] Troczynski T B, Nicholson P S. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1989**, *72*:1488-1493
- [8] Wang Y F, Li Q L, Zhang C R. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2009**, *321*(19):3368-3372
- [9] Zi Z F, Sun Y P, Zhu X B, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2008**, *320*(21):2746-2751
- [10] Pankov V V, Pernet M, Germe P, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **1993**, *120*(1/3):69-72
- [11] Brito P C A, Gomes R F, Duque J G S, et al. *Physica B.*, **2006**, *384*(1/2):91-93
- [12] Wang Y F, Li Q L, Zhang C R, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**, *467*(1/2):284-287
- [13] Choy J H, Han Y S, Song S W. *Mater. Lett.*, **1994**, *19*:257-262
- [14] Nga T T V, Duong N P, Hien T D. *J. Alloys Compd.*, **2009**, *475*(1/2):55-59
- [15] García-Cerda L A, Rodríguez-Fernández O S, Reséndiz-Hernández P J. *J. Alloys Compd.*, **2004**, *369*(1/2):182-184
- [16] Zaitsev D D, Kazin P E, Gravchikova E A. *Dokl. Chem.*, **2007**, *415*(2):1472-1477
- [17] Senzaki Y. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**, *78*(11):2973-2979
- [18] Kubo O. *IEEE Trans. Magn.*, **1982**, *18*(6):1122-1127
- [19] Hessien M M, Rashad M M, El-Barawy K. *J. Magn. Mag. Mater.*, **2008**, *320*:336-343
- [20] TAN Yu-Zuo(谭玉琢), MENG Jing-Hong(孟锦宏), SUN Jie(孙杰). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Xuaxue Xuebao)*, **2008**, *24*(12):1989-1993
- [21] LI Qiao-Ling(李巧玲), WANG Yong-Fei(王永飞), ZHANG Cun-Rui(张存瑞). *Acta Chim. Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2009**, *67*(10):1063-1068
- [22] Deng M C, Hsu S L, Chen T S. *IEEE. Trans. Mag.*, **1992**, *28*:2385-2389
- [23] WANG Zheng-Lie(王正烈), ZHOU Ya-Ping(周亚平), LI Song-Lin(李松林), et al. *Physical Chemistry (物理化学)*. Beijing: Higher Education Press, **2001**.300
- [24] Li Q L, Wang Y F, Zhang C R. *Defect Diffusion Forum*, **2009**, *293*:77-82
- [25] Ishikawa T, Takeuchi K, Kandori K. *Colloid. Surface A*, **2005**, *266*:155-159
- [26] Stjepko Krehula, Svetozar Musi'. *J. Alloys Compd.*, **2006**, *426*(2):327-334
- [27] LI Qiao-Ling(李巧玲), WANG Yong-Fei(王永飞), YE Yun(叶云). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Xuaxue Xuebao)*, **2008**, *24*(6):907-915