

添加 Al_2O_3 对 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维结构和磁性能的影响

向 军^{*,1,2} 周广振¹ 褚艳秋¹ 郭银涛¹ 沈湘黔²

(¹ 江苏科技大学数理学院, 镇江 212003)

(² 江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

摘要: 采用静电纺丝技术制备了添加 0~20wt% Al_2O_3 的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维。通过 XRD、FESEM、TEM 和 VSM 对样品的物相结构、形貌和磁性能进行了表征。结果表明, 所合成的复合纳米纤维的直径都分布在 40~150 nm 之间, 添加到纤维中的 Al_2O_3 主要以非晶态形式分布于铁氧体晶粒边界; 随着 Al_2O_3 添加量的增加, 可观察到 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相逐渐析出, Ni-Zn 铁氧体的晶格常数单调减小, 说明有一些 Al_2O_3 进入到尖晶石晶格中取代了 B 位的 Fe^{3+} 离子, Ni-Zn 铁氧体的平均晶粒尺寸先增大后减小, 在 Al_2O_3 添加量为 8wt% 时达到最大值 39.2 nm; 比饱和磁化强度和矫顽力随 Al_2O_3 添加量的增加呈现出相同的变化规律, 先减小后增大, 当 Al_2O_3 添加量超过 5wt% 时又开始变小。

关键词: Ni-Zn 铁氧体; Al_2O_3 ; 纳米纤维; 静电纺丝

中图分类号: O611.62; TQ343.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)10-1959-05

Effect of Al_2O_3 Addition on Structural and Magnetic Properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanofibers

XIANG Jun^{*,1,2} ZHOU Guang-Zhen¹ CHU Yan-Qiu¹ GUO Yin-Tao¹ SHEN Xiang-Qian²

(¹ School of Mathematics and Physics, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang, Jiangsu 212003, China)

(² School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212003, China)

Abstract: $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanofibers with the addition of different weight percents of Al_2O_3 in the range 0 to 20wt% were fabricated by electrospinning technique. The phase structure, morphology and magnetic properties of the samples were characterized by XRD, field emission scan electron microscopy (FESEM), TEM and vibrating sample magnetometer (VSM). The results show that the diameters of the synthesized composite nanofibers range from 40 to 150 nm. The Al_2O_3 added into the nanofibers mainly tend to distribute on the grain boundary in the amorphous form. With increasing the amount of Al_2O_3 addition from 0 to 20wt%, the lattice parameter of Ni-Zn ferrite phase monotonously decreases and the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase gradually precipitates, which indicate that the small amount of Al_2O_3 may enter into the spinel lattice and replace Fe^{3+} ions at B-sites. Furthermore, the average grain size of Ni-Zn ferrite initially increases with Al_2O_3 addition, reaches to a maximum at 8wt%, and then decreases with a further increase in Al_2O_3 content. Room temperature magnetic measurements reveal that the specific saturation magnetization and coercive force of the nanofibers exhibit the same dependence on Al_2O_3 addition. Their values firstly decrease and then increase with increasing Al_2O_3 content in the range of less than 5wt%, and subsequently decrease again when the content of Al_2O_3 is over 5wt%.

Key words: Ni-Zn ferrite; Al_2O_3 ; nanofiber; electrospinning

收稿日期: 2011-03-22。收修改稿日期: 2011-07-21。

国家自然科学基金(No.50674048), 高等学校博士学科点专项科研基金(No.20103227110006), 江苏省高校自然科学基金(No.11KJB430006), 江苏省青蓝工程资助项目。

*通讯联系人。E-mail: junx93@sina.com

Ni-Zn 铁氧体是一类在高频范围内具有重要用途的软磁材料,其高电阻率和良好的磁特性使其在电子变压器、磁记录、天线棒、微波器件等方面有着广泛的应用^[1-2]。近年来,为了提高 Ni-Zn 铁氧体的各项性能和制备新器件,科研人员不仅在纳米级超细粉末和薄膜方面展开了深入的研究^[3],而且也广泛利用各种添加剂对其进行掺杂改性并取得了一定的成果。对于 Ni-Zn 铁氧体的掺杂改性,其中很大一部分都集中在非磁性物质上,它们对材料结构和性能的影响大致可分为以下 3 种情况^[4-5]:(1) 添加物富集于晶界处影响晶界电阻,如 CaO, SiO₂ 等;(2) 添加物影响晶粒的生长和微观结构的演化,如 SiO₂ 等;(3) 添加物进入尖晶石晶格中而改变磁性能,如 TiO₂ 等。一些研究者报道了非磁性氧化物 Al₂O₃ 掺杂的 Ni-Zn 铁氧体,对其物相结构、组成和性能进行了广泛研究,结果表明 Al₂O₃ 的引入对其晶粒生长和磁性能参数有着明显的影响^[6-8]。

一维磁性纳米材料具有高比表面积及长径比、形状各向异性和磁各向异性等特征,表现出不同于纳米颗粒及块体的物理化学特性,在制备微电子器件、传感器、光电子器件、分子筛等方面有着重要的应用价值,此外在催化、生物医学、电磁隐身等领域也有着广阔的应用前景^[9-10]。在制备一维微纳米结构材料的众多方法中,高压静电纺丝技术不仅具有制备过程简单、成本低、可大量生产等优势,更重要的是应用范围广泛,而且所得的纤维均匀、连续、直径可控、长度可达宏观尺度,目前已成为制备无机物微纳米纤维最常用的方法之一^[11-12]。最近,我们利用该技术成功制备了 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 微纳米纤维,并研究了焙烧温度和 SiO₂ 掺杂对纤维的结构、形貌和磁性能的影响^[13-14]。本工作在前面研究工作的基础上,采用静电纺丝技术进一步制备了添加 Al₂O₃ 的 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 纳米纤维,重点考察了 Al₂O₃ 添加量对其物相结构及组成和磁性能的影响。

1 实验部分

1.1 纤维的制备

Al₂O₃ 掺杂的 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 纳米纤维采用溶胶-凝胶法结合静电纺丝技术进行制备。其典型过程为:先称取 0.6 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP,平均分子量 1 300 000, Sigma-Aldrich)溶于 5.74 g 无水乙醇中,在室温下磁力搅拌约 1 h 使 PVP 完全溶解。然后根据 Al₂O₃ 的添加量以及铁氧体相的化学计量比 (Ni:Zn:

Fe=1:1:4)称取一定量的乙酸镍、乙酸锌、硝酸铁和硝酸铝(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)加入到上述 PVP 乙醇溶液中,同时再加入 2.86 g 的去离子水,继续磁力搅拌约 2 h 后得到均匀、透明且具有一定粘度的前驱体溶液,其中 PVP 和金属盐的浓度(质量分数)分别为 6wt%和 8wt%。利用自制的静电纺丝装置将所得溶液在推进速率为 0.5 mL·h⁻¹、纺丝电压为 15 kV 和接收距离为 15 cm 的条件下电纺制成 PVP/金属盐前驱体纤维。最后将收集到的不同化学组成的前驱体纤维干燥后置于程控电炉中在 600 °C 焙烧 2 h,升降温速率为 3 °C·min⁻¹。

1.2 纤维的表征

利用日本理学 D/max-2500/PC 型 X 射线衍射仪(XRD)分析各纤维样品的物相结构及组成, Cu K α 辐射,经 K α_2 剥离处理($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),靶电压 40 kV,电流 200 mA,石墨单色器滤波,闪烁计数器检测 X 射线强度,扫描速度 6°·min⁻¹, 2θ 从 10°到 70°,步长 0.02°。采用日本电子 JSM-7001F 型场发射扫描电镜(FESEM)和 JEM-2100 型透射电镜(TEM)观察所制备的纳米纤维的微观结构及形貌。使用南京大学仪器厂生产的 HH-15 型振动样品磁强计(VSM)测试各样品在室温下的磁性能参数。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是添加不同含量 Al₂O₃ 的纳米纤维样品的 XRD 图。从图中可以看出,各样品都出现了明显的尖晶石铁氧体相的衍射峰,没有出现任何对应于 Al₂O₃ 的衍射峰,这一方面确认了 Ni-Zn 铁氧体的形

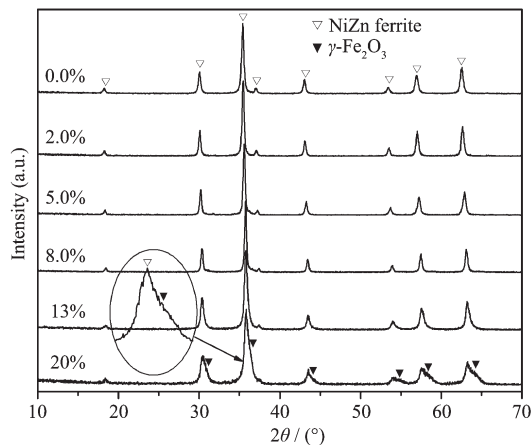


图 1 添加不同含量 Al₂O₃ 的纤维样品的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns for the fiber samples with different Al₂O₃ contents

成, 另一方面也表明样品中的 Al_2O_3 可能主要以非晶态的形式存在。但发现在 Al_2O_3 添加量为 20wt% 的纤维样品中, Ni-Zn 铁氧体相的衍射峰出现了较为明显的宽化现象, 并且在其右侧出现了可归属于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PDF No.39-1346) 的伴峰, 由此推测可能有部分 Al_2O_3 进入了 Ni-Zn 铁氧体晶格中并取代了 B 位的 Fe^{3+} 离子, 由于焙烧温度相对较低, 结果置换出的 Fe^{3+} 离子就以 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形式存在于样品中。而对于 Al_2O_3 含量为 13wt% 及以下的纤维样品, 可能是由于生成的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 所占比例较小或其晶化程度较低, 再加上 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 Ni-Zn 铁氧体同属尖晶石结构, 且它们衍射峰比较接近, 因此在 XRD 图中没有明显地观察到它们的衍射峰。

根据 Ni-Zn 铁氧体相的 XRD 数据, 利用 Scherrer 公式和最小二乘法分别计算了样品中 Ni-Zn 铁氧体的平均晶粒尺寸和晶格常数, 结果如图 2 所示。由图可见, Ni-Zn 铁氧体的晶格常数随 Al_2O_3 添加量的增加而逐渐减小, 这是由于 Al^{3+} 离子的半径 (51 pm) 小于所取代的 B 位 Fe^{3+} 离子的半径 (64 pm) 所致^[15], 同时也反映出进入晶格中的 Al^{3+} 离子数量在逐渐增加。加入 Al_2O_3 后 Ni-Zn 铁氧体晶粒的平均尺寸呈现出先增大后减小的趋势, 这是受到 Al_2O_3 进入晶格和驻留在晶界处的量以及产生的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相共同影响的结果。有研究表明^[8], 少量 Al_2O_3 的添加将有助于提高反应阳离子的迁移, 加速金属盐热分解产物之间的固相反应, 促进晶粒生长, 从而导致晶粒尺寸增大; 另外, 我们认为形成的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 有可能会进一步参与到热分解产物的固相反应过程中, 在一定程度上也能加速晶粒的生长。但

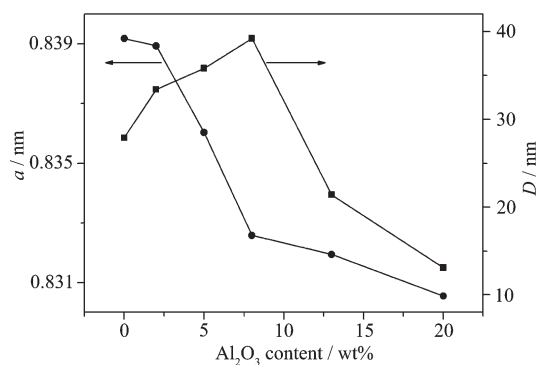


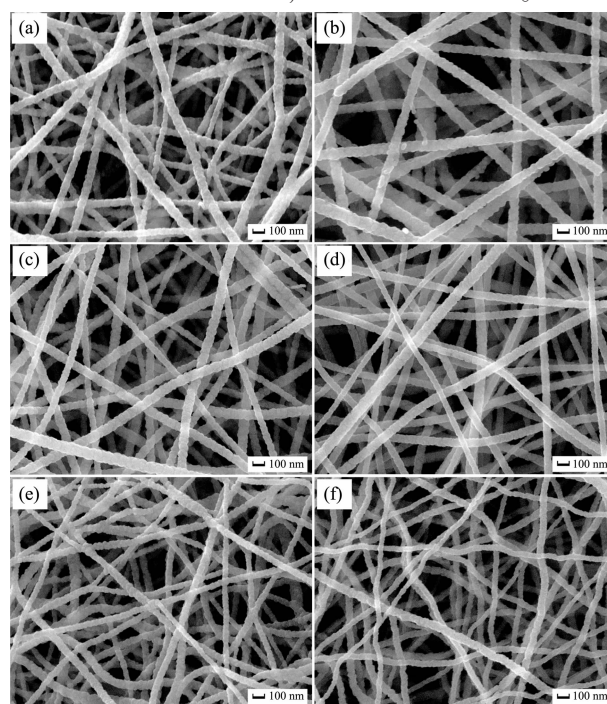
图 2 Ni-Zn 铁氧体相的晶格常数和平均晶粒尺寸随 Al_2O_3 添加量的变化

Fig.2 Lattice parameter (a) and average crystalline size (D) of the Ni-Zn ferrite phase as a function of Al_2O_3 content

由于添加到样品中的 Al_2O_3 主要以非晶态存在于材料晶界处, 它们具有空间限制效应和分散隔离作用, 会阻碍反应物质的传质过程, 从而又将抑制晶粒的生长, 同时越来越多的 Al^{3+} 离子进入铁氧体晶粒内部, 也能阻止晶粒生长, 使晶粒细化^[7,16]。因此当添加到样品中的 Al_2O_3 超过一定含量即 8wt% 时, Ni-Zn 铁氧体晶粒的尺寸又转而出现下降。

2.2 FESEM 和 TEM 分析

图 3 为添加不同含量 Al_2O_3 的纳米纤维样品的 FESEM 照片。由图可见, Al_2O_3 添加量对纤维表面形貌没有明显的影响, 纤维的轴向都较为均匀, 直径分布在 40~150 nm 之间, 平均直径为 80 nm。



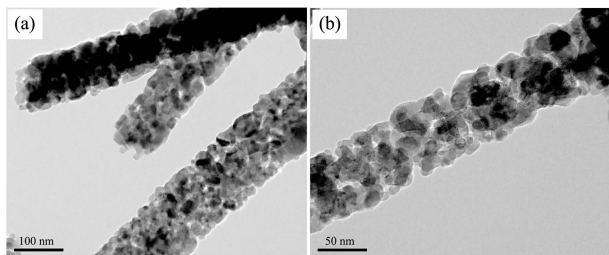
(a) 0wt%, (b) 2wt%, (c) 5wt%, (d) 8wt%, (e) 13wt%, (f) 20wt%

图 3 添加不同含量 Al_2O_3 的纤维样品的 FESEM 照片

Fig.3 SEM images for the prepared fibers samples with different Al_2O_3 contents

为了进一步考察纤维的微观结构以及 Al_2O_3 的分布, 我们对添加 20wt% Al_2O_3 的纤维样品进行了 TEM 观察, 结果如图 4 所示。据图可知, 纤维由近似呈球形的纳米粒子聚集构成, 粒子尺寸的分布较窄, 平均值为 15 nm, 这与利用 XRD 数据估算的 Ni-Zn 铁氧体晶粒的平均尺寸 (13 nm) 基本一致, 说明纳米粒子基本上为单个晶粒。此外, 可观察到纤维中的非晶 Al_2O_3 主要分布在铁氧体纳米粒子边界 (其中深色和浅色部分分别代表铁氧体粒子和非晶 Al_2O_3), 类似形成一种核-壳结构, 因此当 Al_2O_3 添加

量较高时将会对晶粒的生长产生较大的抑制作用。



(a) Low magnification, (b) High magnification

图 4 Al_2O_3 添加量为 20wt% 的纤维样品的 TEM 像

Fig.4 TEM images for the fiber sample with the Al_2O_3 content of 20wt%

2.3 磁性能

图 5 为添加不同含量 Al_2O_3 的纤维样品的室温磁滞回线,各样品的比饱和磁化强度 M_s 和矫顽力 H_c 如图 6 所示。从图中可以看出,各样品在室温下均具有明显的磁性,表现出了(亚)铁磁性物质的磁滞现象;在约 $917 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 的外磁场下,各样品的磁化都基本趋近于饱和,说明所包含的磁性相具有较高的晶化程度;随着 Al_2O_3 添加量的增加,样

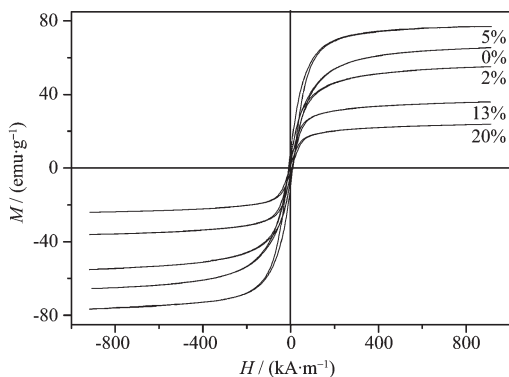


图 5 不同 Al_2O_3 添加量的纤维样品的室温磁滞回线

Fig.5 Room-temperature hysteresis loops for the fiber samples with different Al_2O_3 contents

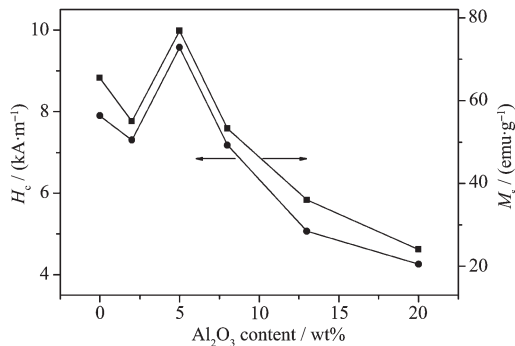


图 6 比饱和磁化强度和矫顽力随 Al_2O_3 添加量的变化

Fig.6 Specific saturation magnetization (M_s) and coercivity (H_c) as a function of Al_2O_3 content

品的比饱和磁化强度和矫顽力呈现出相同的变化趋势:先减小后增大,在 Al_2O_3 添加量为 2wt% 时达到一个极小值,但当 Al_2O_3 添加量超过 5wt% 时又开始变小。

样品的比饱和磁化强度起初的减小主要是由于非磁性 Al_2O_3 的引入导致单位质量样品中磁性相的减少造成的;另外,少量 Al^{3+} 离子进入尖晶石晶格中取代 B 位上的磁性 Fe^{3+} 离子减小了 B 位内磁矩,使分子总磁矩减小,也将引起样品的比饱和磁化强度随之下降^[17-18]。当 Al_2O_3 添加量大于 2wt% 时,比饱和磁化强度转而增加可能主要是由于磁性相晶粒尺寸的增大引起的。对于磁性纳米粒子,由于大的比表面积,许多原子都处于结构畸变的粒子表面,这将使粒子表面的原子磁距的无序度增加,导致饱和磁化强度下降^[18]。粒子尺寸变大,粒子表面的原子磁距的无序度将降低,同时样品的宏观磁矩中来自粒子表面的贡献也将下降,从而引起比饱和磁化强度增大。当 Al_2O_3 添加量达到 8wt% 时,虽然晶粒尺寸在继续增大,但由于样品中非磁性 Al_2O_3 以及进入晶格中 Al^{3+} 离子的增多可能使得比饱和磁化强度减小的程度远超过晶粒尺寸增大所引起的比饱和磁化强度增大的幅度,因此导致比饱和磁化强度在添加量为 5wt% 之后又转而出出现大幅减小,并且随着 Al_2O_3 含量的进一步增加,由于进入晶格中的 Al^{3+} 离子也相应增多,再加上晶粒尺寸的大幅减小,使得比饱和磁化强度也进一步降低。

样品的矫顽力的变化主要是由磁性相的化学成分和晶粒尺寸所决定。根据单粒子各向异性模型,非磁性 Al^{3+} 离子进入尖晶石 Ni-Zn 铁氧体晶格中取代磁性 Fe^{3+} 离子将会导致其磁晶各向异性常数 K_1 的减小^[19-20],进而引起矫顽力下降。样品中 Ni-Zn 铁氧体相的平均晶粒尺寸在 40 nm 以下,远小于其单畴临界尺寸(约 60 nm^[21]),对于单畴结构的磁有序材料,其矫顽力将随着晶粒尺寸的增加而增大。在成分和粒径两方面因素的共同作用以及竞争下,使得矫顽力呈现出了一个复杂的变化行为: Al_2O_3 添加量在 0~5wt% 范围内矫顽力先减小后增大,在 2wt% 时达到一个极小值;当 Al_2O_3 添加量达到 8wt% 时,虽然晶粒尺寸在进一步增大,但同时由于进入到晶格中的非磁性 Al^{3+} 离子越来越多,结果引起矫顽力又转而出出现大幅下降,之后由于晶粒尺寸的大幅减小且远低于单畴临界值,导致矫顽力进一步降低。

3 结 论

采用静电纺丝技术成功制备了直径约为 40~150 nm 的 Al_2O_3 掺杂的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维,发现 Al_2O_3 的加入对纤维的结构和磁性能有着明显的影响。添加到纤维中的 Al_2O_3 主要以非晶态形式分布于铁氧体粒子边界,在含量较高时类似形成核-壳结构。随着 Al_2O_3 添加量的增加,有部分 Al_2O_3 进入到 Ni-Zn 铁氧体晶格中取代了 Fe^{3+} 离子, Ni-Zn 铁氧体的晶格常数单调减小,同时可观察到 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相逐渐析出, Ni-Zn 铁氧体晶粒的平均尺寸先增大后减小,在添加量为 8wt% 时达到最大值 39.2 nm。磁测量显示,样品的比饱和磁化强度和矫顽力随 Al_2O_3 添加量的增加呈现出相同的变化趋势:5wt% 以内先减小后增大,在 Al_2O_3 添加量为 2wt% 时达到一个极小值;当 Al_2O_3 添加量超过 5wt% 时,两者在达到最大值之后又转而变小。

参考文献:

- [1] YAN Xin(阎鑫), HU Xiao-Ling(胡小玲), YUE Hong(岳红), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**, **18**(7):693-696
- [2] Priyadharsini P, Pradeep A, Sambasiva R P, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2009**, **116**:207-213
- [3] Kagotani T, Kobayashi R, Sugimoto S, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2005**, **290**:1442-1445
- [4] Mirzaee O, Shafyei A, Golozar M A, et al. *J. Alloys Compd.*, **2008**, **461**:312-315
- [5] Caltun O, Spinu L, Stancu A J, et al. *Adv. Mater.*, **2002**, **2**:337-340
- [6] Kumar S, Batoo K M, Gautam S, et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2011**, **11**(1):396-401
- [7] GE Hui-Lin(葛慧琳), PENG Zhi-Jian(彭志坚), XING Qing-Kai(邢庆凯), et al. *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2010**, **38**:1383-1387
- [8] Deraz N A M. *Thermochim. Acta*, **2003**, **401**:175-185
- [9] Wang Z L, Liu X J, Lv M F, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:15171-15175
- [10] Nama J H, Joo Y H, Lee J H, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2009**, **321**:1389-1392
- [11] 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
- [12] Bhardwaj N, Kundu S C. *Biotechnol. Adv.*, **2010**, **28**:325-347
- [13] Xiang J, Shen X Q, Song F Z, et al. *Chin. Phys. B*, **2009**, **18**:4960-4965
- [14] XIANG Jun(向军), SONG Fu-Zhan(宋福展), SHEN Xiang-Qian(沈湘黔), et al. *Acta Phy. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2010**, **59**(07):4794-4801
- [15] Batoo K M, Kumar S, Lee C G, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**, **480**:596-602
- [16] Sharma S, Sharma N D. *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **2006**, **44**:220-226
- [17] Shui J L, Li J C M. *Nano Lett.*, **2009**, **9**:1307-1314
- [18] XU Shi-Chong(徐仕翀), LIU Mei(刘梅), ZHANG Wei(张伟), et al. *Acta Mater. Compos. Sin. (Fuhe Cailiao Xuebao)*, **2009**, **26**:128-132
- [19] Kakatkar S V, Kakatkar S S, Patil R S, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **1996**, **159**:361-366
- [20] Goldman A. *Modern Ferrite Technology*. New York: Springer, **2006**:105
- [21] Liu Y, Qin T. *Chin. Phys. B*, **2007**, **16**:3837-3842