

复合锌镍铁氧体纳米粉体材料的制备实验

朱伟长, 阎勇, 丁飞

(安徽工业大学化学与环境学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 以硫酸盐为原料, 添加 NaOH 溶液和 NaHCO₃ 粉末, 先制备碱式碳酸盐先驱体, 350°C 空气中焙烧 1 h 后, 制备出复合锌镍铁氧体纳米晶体. 经 XRD 和 TEM 分析, 粒径约为 30 nm, 粒度较均匀. 通过改变原料中锌盐与镍盐的配比, 制备出 Zn_{0.9}Ni_{0.1}Fe₂O₄, Zn_{0.8}Ni_{0.2}Fe₂O₄, Zn_{0.7}Ni_{0.3}Fe₂O₄, Zn_{0.6}Ni_{0.4}Fe₂O₄ 和 Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ 五种纳米粉.

关键词: 复合锌镍铁氧体; 纳米粉体; 制备实验

中图分类号: TM277.1 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2002)06-0512-03

1 前言

锌镍铁氧体用途广泛, 可以代替金属制成发射或接收天线, 具有体积小、质量轻、灵敏度高的优点, 也可用作微波吸收材料, 以及飞行器隐形涂层材料^[1].

铁氧体粉体材料的制备方法一直是令人感兴趣的课题^[2,3], 已有不少研究报道^[4-6]. 本文以廉价的硫酸亚铁、硫酸锌、硫酸镍为主要原料, 先制备出碱式碳酸盐先驱体, 然后直接焙烧制备出锌镍铁氧体纳米晶体材料, 并对其微结构进行了初步的分析.

2 实验

2.1 碱式碳酸盐先驱体的合成

按 Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ 化学计量比称取适量 FeSO₄·7H₂O, NiSO₄·6H₂O 和 ZnSO₄·7H₂O, 在研钵内研磨成粉状并混合, 然后按物质的量比 $n_{\text{NaOH}}/n_{\text{Fe}^{2+}+\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}}=1.2$ 加入 3 mol/L NaOH 溶液, 混合后搅拌呈糊状, 再按 $n_{\text{NaHCO}_3}/n_{\text{Fe}^{2+}+\text{Ni}^{2+}+\text{Zn}^{2+}}=1.5$ 加入 NaHCO₃ 粉末, 继续反复搅拌 30 min 成均匀糊状, 放置 12 h, 以便硫酸盐全部转变为碱式碳酸盐物相. 所用试剂均为分析纯, 实验用水为蒸馏水.

2.2 纳米晶体材料的制备

将制备好的碱式碳酸盐先驱体置于烘箱中, 在 80°C 的条件下干燥. 350°C 温度下通空气焙烧 1 h, 焙烧后的样品用蒸馏水浸洗除去可溶性硫酸钠无机盐, 过滤. 用氯化钡溶液检验滤液中无 SO₄²⁻ 后, 用乙醇淋洗, 60°C 干燥.

2.3 测试

X 射线衍射分析用日本岛津 XD-3A 转靶 X 射线衍射仪, Cu 靶 K α ($\lambda=0.154$ nm), 管压 40 kV, 管流 30 mA. 透射电子显微镜分析用日本日立公司 H-800 透射电镜, 加速电压为 200 kV. 差热分析用北京光学仪器厂 PCR-1 差热分析仪, 升温速度 10°C/min, 空气气氛.

收稿日期: 2002-04-29, 修回日期: 2002-07-30

基金项目: 安徽省教育厅自然科学基金资助项目(编号: 2002KJ503)

作者简介: 朱伟长(1955-), 男, 安徽省庐江县人, 硕士, 副教授, 从事无机化学反应机理和纳米材料制备研究.

3 结果与讨论

3.1 样品的表征

混合碱式碳酸盐先驱体的差热分析表明,在 100~600°C 温度范围内,有 2 个吸热峰(见图 1),160°C 对应的是碱式碳酸盐的热分解,270°C 对应的是氧化物之间的固相反应.为保证先驱体转化为 $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ 纳米粉体的反应完全,焙烧时选用 350°C 为焙烧温度.

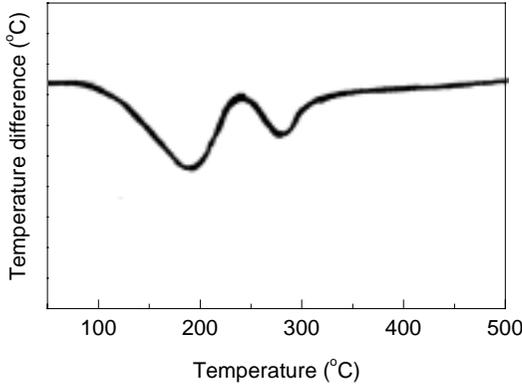


图 1 碱式碳酸盐先驱体差热分析曲线

Fig.1 The curve of differential-thermal analysis of basic carbonate precursor

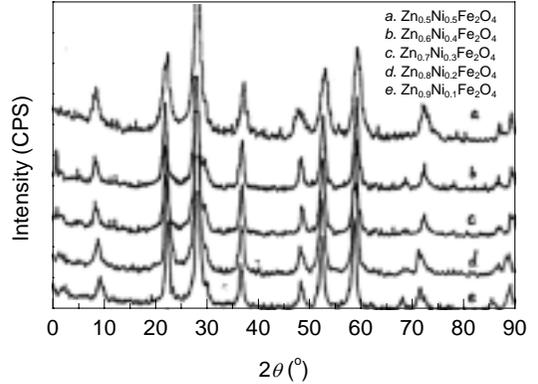


图 2 $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ 纳米粒子的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns for $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ nanosized powders

图 2 中曲线 *a* 为 350°C 焙烧后的 $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ 纳米粒子的 XRD 图谱,图中衍射峰为 $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ 纯相,无杂相存在.峰低而窄,说明样品晶粒细小.在合成 $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ 纳米粉体材料后,仅仅改变原料中硫酸锌与硫酸镍的配比,在同样条件下 350°C 焙烧后制备了 $Zn_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$, $Zn_{0.8}Ni_{0.2}Fe_2O_4$, $Zn_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ 和 $Zn_{0.6}Ni_{0.4}Fe_2O_4$ 四种复合锌镍铁氧体纳米粉体材料. XRD 图谱(图 2 曲线 *b*~*e*)清楚地表明这些样品都是尖晶石结构.图 3 为所制备的 $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ 纳米粒子经超声分散后的 TEM 照片,在 350°C 焙烧出的晶粒粒径约为 30 nm.

3.2 先驱体制备的影响

与其它方法比较,碱式碳酸盐先驱体不仅易分解,且易制成粒度细小和组成均匀.用本文方法制备的前驱体用滤纸过滤时滤速很慢,且使用致密滤纸时也有穿滤现象,说明生成的前驱体粒径细小.

3.3 NaOH 和 $NaHCO_3$ 用量的影响

制备先驱体时,如果 NaOH 的量不足,随后的前驱体中有碳酸氢盐存在,焙烧后的样品粒径较大,色泽偏红,有杂相铁红存在;NaOH 过量,介质碱度过强,前驱体将部分转化为氢氧化物,焙烧后的样品硬团聚严重,并且后处理较困难.如果加入的 $NaHCO_3$ 量不足,不能保证碱式碳酸盐先驱体生成; $NaHCO_3$ 过量,焙烧后水浸洗处理费时、费工、费水.

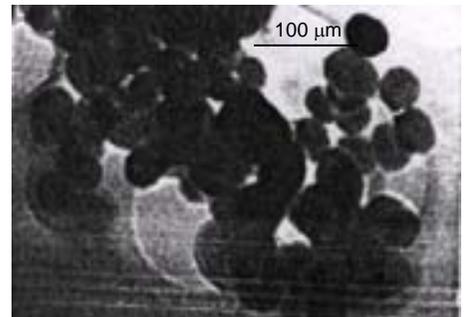


图 3 $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ 纳米粒子的 TEM 图

Fig.3 TEM microphotograph of $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ nanosized powder

3.4 前驱体中 Na_2SO_4 的影响

在制备碱式碳酸盐前驱体的同时,也生成了 Na_2SO_4 等无机盐. 传统的方法是对前驱体先过滤、洗涤、烘干,再焙烧,以便直接得到纯净的铁氧体样品. 但碱式碳酸盐前驱体只能在 pH 为 9~10 的介质中存在,不宜用中性水洗涤. 虽然可以用碳酸氢铵水溶液洗涤前驱体以维持介质为碱性,但洗涤及过滤所需时间较长,前驱体晶粒逐渐长大. Na_2SO_4 等无机盐夹杂在碱式碳酸盐前驱体中,在一定程度上具有阻止锌镍复合铁氧体晶粒团聚的作用,有利于样品的分散^[7]. Na_2SO_4 的水溶性好,可以在焙烧后用热水浸洗的方法除去.

3.5 反应机理

碱式碳酸盐前驱体在焙烧中首先发生热分解反应,可能先生成晶粒极为细小的氧化铁、氧化锌和氧化镍,这些氧化物混合均匀,彼此相互接触,晶体界面位阻小,在随后的升温过程中,较低温度时段就能发生固体反应,生成锌镍铁氧体.

本实验采用碱式碳酸盐作为前驱体,不仅焙烧温度低(350°C),而且焙烧后的样品呈棕褐色,体积膨胀,十分疏松,这与焙烧过程中不断有 CO_2 和 H_2O 气体生成并逸出有关,这些气体抑制了粒子的团聚.

参考文献:

- [1] 向勇, 谢道华. 尖晶石结构功能材料的新进展 [J]. 磁性材料及器件, 2000, 32(3): 21-25.
- [2] 李焱, 赵九蓬, 韩杰才, 等. 铁氧体粉料制备工艺的新进展 [J]. 粉末冶金技术, 2000, 18(1): 51-55.
- [3] 刘辉, 魏雨. 纳米级铁酸盐粉体材料合成的进展 [J]. 功能材料, 2000, 31(2): 124-126.
- [4] 李焱, 赵九蓬, 韩杰才, 等. 自蔓延高温合成 $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体的研究 [J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(5): 427-431.
- [5] Verma A, Goel T C, Mendiratta R G. Low Temperature Processing of NiZn Ferrite by Citrate Precursor Method and Study of Properties [J]. Mater. Sci. Technol., 2000, 16(6): 712-715.
- [6] 马振伟, 张洪国, 周济, 等. 低烧超高磁导率 Ni-Zn-Cu 铁氧体研究 [J]. 功能材料, 2000, 31(4): 396-397.
- [7] 曾建青, 钟炳. 用晶型超细粒子制备超强酸催化剂的研究 [J]. 分子催化, 1993, 7(6): 453-456.
- [8] 温彩云. 软磁铁氧体粉料“均匀性”的改善 [J]. 江苏陶瓷, 2000, 33(4): 21-22.

Preparation Experiment on Nanosized ZnNi Ferrite Powders

ZHU Wei-chang, YAN Yong, DING Fei

(School of Chemical Engineering and Environment, Anhui Univ. of Technology, Maanshan, Anhui 243002, China)

Abstract: $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanosized powders were prepared by calcined basic carbonate precursor synthesized from solid $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 salts and concentrated NaOH solution, then the precursor was calcined at 350°C for 1 h. The microstructure of the obtained sample was examined by XRD and TEM analyses. The results show that the size of nanocrystalites is about 30 nm. Changing proportion of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nanocrystalline $\text{Zn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ were also prepared.

Key words: $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$; nanosized powder; preparation experiment