

# 胶凝剂对 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 纳米粉末制备及磁性能的影响

孔小东<sup>1</sup> 朱梅五<sup>1</sup> 郑家<sup>1,2</sup>

(1 海军工程大学基础部, 武汉 430033)

(2 华中科技大学化学系, 武汉 430074)

**文 摘** 采用溶胶 - 凝胶法制备  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉末, 胶凝剂分别采用柠檬酸和 PEG200, 测定了样品的 TG- DTA 曲线、红外吸收光谱、X 射线衍射谱和磁性能。结果表明, 采用不同的胶凝剂,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉末制备过程中出现明显不同的物理和化学变化; 200 以上的热处理促进粉末的长大和晶化过程, 随着温度的升高, 晶化程度增强, 粉末粒径增大;  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉末的磁性能与热处理温度、粉末的粒径大小及磁性测量样品装载条件等密切相关。

**关键词**  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉末, 溶胶 - 凝胶法, 胶凝剂, 磁性能

## Effects of Gelling Agents on Synthesis and Magnetic Property of $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ Nanoparticles

Kong Xiaodong<sup>1</sup> Zhu Meiwu<sup>1</sup> Zheng Jiashen<sup>2</sup>

(1 Basic Department, Naval University of Engineering, Wuhan 430033)

(2 Material College, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

**Abstract**  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles are synthesized with sol-gel method. The gelling agents are citric acid and PEG200, respectively. The TG-DTA curves, infrared absorption-transmittance spectra, XRD spectra and magnetic properties are measured. It can be found that there are different physical and chemical changes in processes of synthesis for different gelling agents. The particles would grow up and crystallize with annealed treatment above 200. And the higher the annealed temperature, the more the crystallization, and the size of particles is the bigger. The magnetic properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles are related closely to the annealed temperature, particle size and loading condition of specimen for measurement.

**Key words**  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticle, Sol-gel, Gelling agent, Magnetic property

### 1 前言

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$  是微波、电工等领域常用的软磁铁氧体材料, 由于纳米材料具有独特的表面效应和体积效应, 与块体材料相比, 其光、电、磁、热等性能有较大的不同; 因此近年来对超细尤其是纳米尺度的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  磁性粉末的制备技术及性能有了一定的研究<sup>[1-3]</sup>, 但是采用溶胶 - 凝胶制备工艺, 制备条件、

胶凝剂的选择、热处理工艺等对粉末粒度、组织结构及性能的影响研究较少。对胶凝剂的选择而言, 缺少不同类型胶凝剂作用机制、作用效果的分析 and 比较; 而凝胶尤其是干凝胶的热分析、热处理需要与最终形成的纳米粉末的粒度变化、相变过程与特征等有机地结合起来, 从而形成最佳的制备工艺, 得到最理想的纳米材料。

收稿日期: 2003 - 09 - 10

孔小东, 1963 年出生, 博士, 主要从事纳米材料技术及应用方面的研究工作

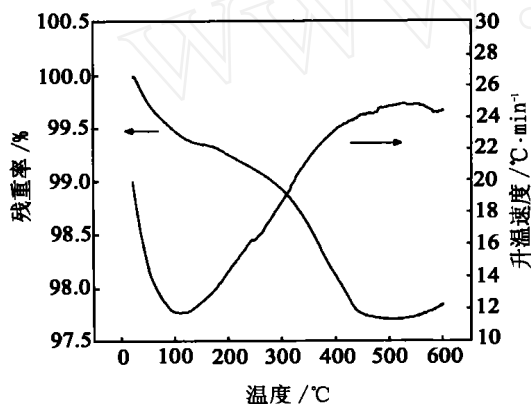
本文采用不同胶凝剂,用溶胶-凝胶法制备  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉末,研究  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的粉末颗粒形成长大的物理、化学过程;分析样品的晶化过程及粉末颗粒大小变化;探讨其磁性能与热处理温度、粉末粒径及测量样品装载条件等之间的关系。

## 2 实验方法

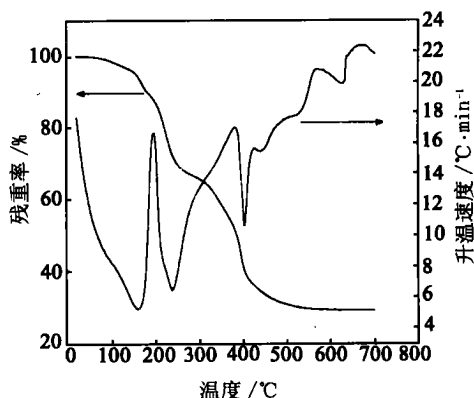
采用溶胶-凝胶方法制备  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉末样品过程如下:将一定量的硝酸铁和硝酸镍,按确定的摩尔比( $\text{Fe}:\text{Ni} = 2:1$ ),配制成相应的溶液,控制其 pH 值,分别以柠檬酸和 PEG200 作为胶凝剂,经 70 蒸发 12 h、100 ~ 110 干燥 24 h、空气中自燃烧等过程后,得到相应的纳米尺度  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  初级粉末并在 200 ~ 800 下进行热处理,得到一系列样品。

采用热分析仪(PERKIN-ELMER 热分析系统)测定初级粉末的 TG 和 DTA 曲线;对不同温度处理后的样品,采用 Equinox 55 型付立叶红外光谱仪和 D/MAX-B 粉晶衍射分析其成分和结构特征;使用振动样品磁强计测定其常温磁性能。

## 3 结果与分析



(a) PEG200



(b) 柠檬酸

图 1 不同胶凝剂制备  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  初级粉末的 TG- DTA 曲线

Fig. 1 TG- DTA curves of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  primary powders synthesized with different gelling agents

图 2 是不同胶凝剂制备的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  初级粉末、200 和 400 处理样品的红外吸收光谱。图 2(a) 是以 PEG200 为胶凝剂制备的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  初级粉末的红外吸收光谱,图中没有任何有机物的特征峰且与  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的红外光谱特征基本吻合<sup>[4]</sup>,说明燃烧后的初级粉末中已不含有有机物,但有  $\text{H}_2\text{O}$  的特征峰,印证了 TG- DTA 曲线中的结果。图 2(b)、(d) 是以柠

## 3.1 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 制备过程中的物理和化学变化

图 1 是不同胶凝剂制备的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  初级粉末的 TG- DTA 曲线。由 TG 结果可以看到,PEG200 为胶凝剂制备的凝胶自燃烧后的初级粉末,在加热过程中样品失重量很小(仅 2.5% 左右),其失重过程持续到 450 左右,失重是由于失去吸附水、结晶水或微量残存有机物而引起的。DTA 曲线上没有明显的吸热、放热峰,说明有机物在自燃烧阶段已经基本上去掉,相变过程已经完成,自燃烧后的初级粉末已经是不含有有机物的纯净物质。柠檬酸作胶凝剂时,所制备的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  初级粉末的 TG- DTA 曲线表现了完全不同的特征,一方面加热过程中样品失重很大,达到 70% 左右,其中 30% 处在 150 ~ 250 之间,30% 处在 350 ~ 450 之间,也说明自燃烧中有机物的烧损量较小;另一方面在 DTA 曲线上 200 、350 附近有一放热峰,它们与失重过程有很好的对应关系,410 附近有一吸热峰,这一现象可能与  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的相变形成或柠檬酸受热后的变化过程等有关。为进一步解释上述现象,测定了相关样品的红外吸收光谱。

檬酸为胶凝剂制备  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  粉末各阶段的红外吸收光谱,特征峰反映了主要基团的变化特征,图 2(b) 中出现五员环状酸酐的特征峰 ( $1118\text{ cm}^{-1}$ ,  $897\text{ cm}^{-1}$ )、羧酸盐特征峰 ( $1608\text{ cm}^{-1}$ )、酮的特征峰 ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ),同时  $\text{OH}$ 、 $\text{NO}$  的特征峰仍然存在。这一现象反映了柠檬酸在加热过程中的基本变化规律<sup>[5]</sup>:没有络合的柠檬酸加热至 175 时,一部分失

去水生成乌头酸,一部分失去水和二氧化碳,生成丙酮二羧酸,进一步分解为丙酮和二氧化碳;乌头酸加热至高温时,失去水和二氧化碳生成衣康酸酐(属五员环状酸酐),衣康酸酐重排转化为柠檬酸酐(属五员环状酸酐)。200 处理后[见图 2(c)],谱图变得简单,大部分有机物灼烧后消失,但仍然有 OH、NO、五员环状酸酐、羧酸盐的特征峰。经 400 处理后

[见图 2(d)],仍有羧酸盐、NO 的特征峰存在。200、400 处理后,粉末虽含有少量有机物,但基本上具备了  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的红外吸收光谱的特征<sup>[4]</sup>。

以上分析可以说明,凝胶-溶胶法制备纳米  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的过程中,红外吸收光谱可以进一步印证 TG-DTA 曲线所反映的不同胶凝剂制备  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉末过程中的基本变化规律。

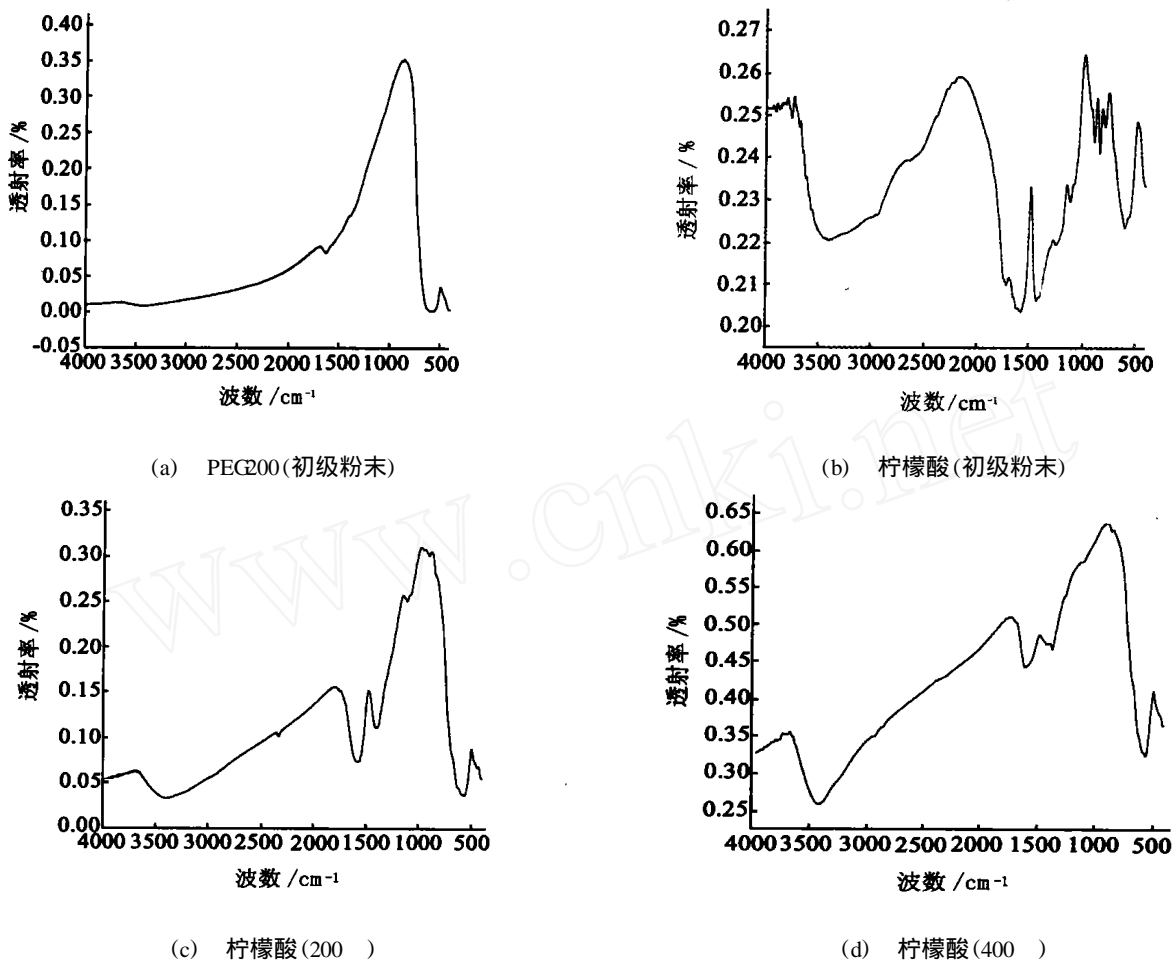


图 2 不同胶凝剂的溶胶-凝胶法制备的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  粉末的红外吸收光谱

Fig. 2 Infrared spectra curves of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanopowders synthesized with different gelling agents

### 3.2 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 纳米粉末的 XRD 表征

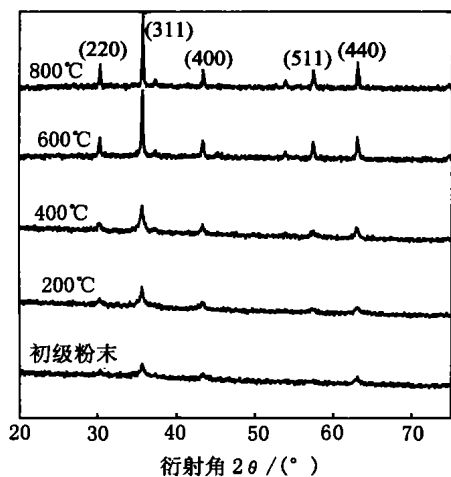
图 3 给出了经不同温度处理的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  粉末样品的 X 射线衍射谱。图 3(a) 中谱线可以看出, 200 处理样品的所有衍射峰的宽化表明其颗粒尺寸相对较小, 从 200 开始, 随着热处理温度升高,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒逐渐长大, 在 400 ~ 600 处理的样品, 衍射峰的特征发生明显跃迁, 粉末颗粒长大主要发生在这一温度区间; 而对于 600 和 800 处理的样品, 虽然也遵循温度升高粉末粒径长大的规律,

但两者接近。根据前面热分析和红外光谱的结果, 完全消除有机物, 热处理温度必须在 400 以上, 而且有机物的分解也会导致局部温度在此基础上进一步提高, 这样温度就会达到颗粒显著长大的 400 ~ 600 温度区间, 因此完全分解有机物就有可能引起晶粒的快速长大。

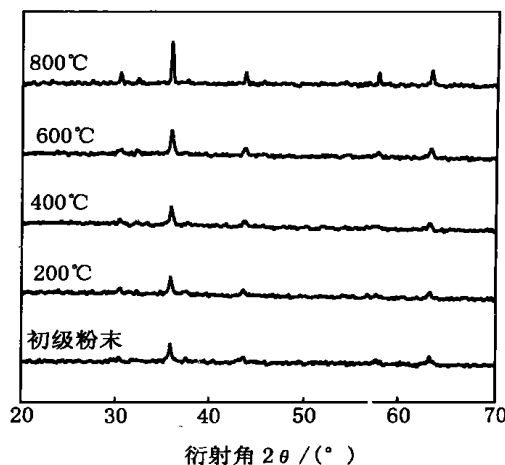
图 3(b) 中谱峰较之图 3(a) 谱峰的位置完全一样, 但强度有明显的区别, 热处理温度低于 600 时, 谱峰强度变化不大, 颗粒尺寸长大不明显, 在

600 ~ 800 之间,谱峰强度增加,晶化程度增加,颗粒尺寸明显长大。PEG200 为胶凝剂时,自燃烧后

的初级粉末中不存在有机物,其热处理主要是减轻晶格畸变,促进晶化过程和颗粒的长大等。



(a) 柠檬酸



(b) PEG200

图 3 不同胶凝剂制备 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉末的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD spectra curves of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders synthesized with different gelling agents

对于所有的样品,衍射峰的位置都与粉末衍射卡片中固态反应法制备的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的衍射峰是一致的,即为典型的尖晶石结构。图 3 中各衍射峰随热处理温度升高,峰的强度逐渐增高,半高宽变窄,峰型更加尖锐,说明 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉末粒径不断长大,晶化程度增强。值得注意的是,从图中结果是不能判断较低温度处理的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 是否仍有非晶成分。

由 XRD 半高宽法(HFMW),根据 Scherer 公式可以计算颗粒的平均晶粒度:

$$D = K / (\cos \theta)$$

式中,常数  $K = 0.89$ ,  $\theta = 0.1789 \text{ nm}$ , 为半高宽,为衍射角。

平均粒径  $D$  的计算结果列于表 1 中,计算时扣除了仪器宽化的影响。

表 1 XRD 半高宽法求得的平均晶粒度  $D$

Tab.1 Average values ( $D$ ) of particle sizes calculated with Scherer's equation nm

$T/$	柠檬酸	PEG
室温	11	29.0
200	21	29.9
400	29	31.3
600	42	33.9
800	62	54.8

图 3 和表 1 中的结果表明:随着热处理温度的升高,粉末的平均粒径增大,晶化程度增强;但胶凝剂不同,粉末的平均粒径是不一样的,变化规律有一定的差别。

### 3.3 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉末的磁性能

表 2 列出了不同胶凝剂制备样品的常温磁性能。结果表明,采用不同的胶凝剂,所得样品的磁性能明显不同。采用 PEG200 时,随着热处理温度的增加,  $s_r$ 、 $H_c$  均无明显变化规律,但有增加的趋势。柠檬酸为胶凝剂时,低温处理后,样品中仍然含有有机物,同时粉末颗粒细小,它们共同影响磁性能,值得注意的是需要做进一步的工作将两者的影响加以区分;随着热处理温度的升高,  $s_r$  不断增大,  $H_c$  则先增加而后降低,400 处理后达到最大值;与 PEG200 为胶凝剂的情况相比,  $s_r$  偏小,而  $H_c$  偏大。

影响表 2 中结果的因素有很多,磁性能测量样品的装载条件也是影响因素之一。表 3 是不同松装条件下 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粉末的磁性能,可以看到随着松装密度的增加,  $s_r$  是逐渐减小的,  $H_c$  则是逐渐增加的,因此测量样品的装载方法是不可忽视的一个重要方面。

按照材料的成分(工艺) - 组织 - 性能关系的基

本规律,虽然表 2 中的磁性能与其测量操作有关,但对于柠檬酸和 PEG200 两种胶凝剂而言,所制备的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉末的磁性能差异主要与有机物的存在与否、晶粒大小和晶格畸变程度等有关。柠檬酸为胶凝剂时,400 及以下温度处理后,有机物的存在影响磁性能,同时也因为其小尺寸效应,减小各向异性,导致顺磁特征和超常矫顽力的产生<sup>[6]</sup>;处理温度超过 600 以后,有机物的完全分解和颗粒长大,

磁性能仍不同于粗晶材料,其变化规律与文献[7]中结果相似。PEG200 为胶凝剂时,样品中不存在有机物,低温处理时晶粒尺寸大于相应的柠檬酸为胶凝剂时的样品,磁性能主要取决于晶粒尺寸和晶格畸变程度。综合分析两种胶凝剂制备  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉末时的制备工艺(蒸发、干燥温度和时间)、热处理温度及得到粉末的颗粒尺寸和性能等,PEG200 作为胶凝剂更为理想。

表 2 不同胶凝剂制备的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉末的磁性能

Tab. 2 Magnetic properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  powders synthesized with PEG200 and citric acid

状态	PEG200 胶凝剂			柠檬酸胶凝剂		
	$\int A \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$	$r / A \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$	$H_c / A \text{ m}^{-1}$	$\int A \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$	$r / A \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$	$H_c / A \text{ m}^{-1}$
初级粉末	29.85	8.21	7 837.42	5.88	0.83	22 581.7
200	31.37	7.57	24 875.0	8.76	1.30	44 308.5
400	32.38	7.87	24 292.33	15.74	3.82	60 168.8
600	27.58	7.66	25 312.0	17.82	6.04	33 872.9
800	37.54	11.37	24 583.66	24.43	5.17	20 813.0

表 3 不同松装条件下  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉末 (平均晶粒度 22 nm) 的磁性能

Tab. 3 Magnetic properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  powders at different loading densities

$d / \text{g cm}^{-3}$	$\int A \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$	$r / A \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$	$H_c / A \text{ m}^{-1}$
0.552	43.384	11.296	27 547.17
0.833	37.205	9.264	28 703.76
1.307	30.787	8.592	31 288.37

#### 4 结论

采用溶胶-凝胶方法制备  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉末时,胶凝剂不同,制备过程具有完全不同的物理、化学变化规律。X 射线衍射分析表明,200 以上的热处理促进粉末的长大和晶化;随着温度的升高,晶化程度增强,粉末粒径增大。用 PEG200 作胶凝剂时,这种变化趋势较小,即温度的影响不显著。不同胶凝剂制备的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉末的磁性能具有明显的差异,这种差异与热处理温度、粉末的粒径、有机物含量及磁性测量样品的制备方法等有着十分密切的关系。比

较两种胶凝剂,PEG200 更为理想。

#### 参考文献

- 李 磊,韩杰才,杜善义. 铁氧体的自蔓延高温合成方法. 功能材料,1999;30(6):598~600
- 隋郁,苏文辉,郑凡磊等.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米固体的穆斯堡尔谱研究. 物理学报,1997;46(2):2 444~2 452
- Kodama R H, Seaman C L. Low-temperature magnetic relaxation of organic coated  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  particles. J. Appl. Phys., 1994; 75(10):5 639~5 641
- Kagel R O, Nyquist R A. The handbook of infrared and raman spectra of inorganic compound and organic salts. 1990:488~489
- 伊凡·海耳布伦等编. 汉译海氏有机化合物辞典. 科学出版社,1964:902
- 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构. 科学出版社, 2001:74
- Lee Jaegwang, Park Jaeyun, Kim Chulsung. Growth of ultra-fine cobalt ferrite particles by a sol-gel method and their magnetic properties. Journal of Materials Science, 1998;33:3 965~3 968

(编辑 任 涛)