

Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄/SiO₂ 磁性纳米复合粉体的制备*

马国芝, 陈 鼎, 陈振华

(湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘要 采用溶胶-凝胶法以正硅酸乙酯和金属硝酸盐分别作为 SiO₂ 和铁氧体的前驱体成功制得 Co_{0.5}Zn_{0.5}-Fe₂O₄/SiO₂ 磁性纳米复合粒子。利用 XRD、DSC-TG、Raman 和 SEM 研究了热处理温度和酸添加量对样品晶体结构和晶粒尺寸的影响,并用谢乐公式估算平均晶粒尺寸,最后用振动样品磁场计(VSM)对样品的磁性能进行检测。结果表明,随热处理温度的升高,样品由非晶态转变成 SiO₂ 基体中结晶较完整的尖晶石结构的单相铁氧体纳米晶,晶粒尺寸为 12.65nm。晶粒尺寸随热处理温度的升高和酸添加量的增加不断变大。对材料的磁性能的研究结果表明,合成的纳米 Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄/SiO₂, 其比饱和磁化强度为 9.17emu/g, 矫顽力为 67Oe。

关键词 Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄/SiO₂ 纳米复合材料 Sol-gel 法 磁性能

中图分类号:TQ174.75

文献标识码:A

Preparation of Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄/SiO₂ Magnetic Nanocomposites

MA Guozhi, CHEN Ding, CHEN Zhenhua

(College of Materials Science and Technology, Hunan University, Changsha 410082)

Abstract Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄/SiO₂ nanocomposites are successfully synthesized via sol-gel method using tetraethylorthosilicate (TEOS) as a precursor of silica and metallic nitrates as precursors of ferrite respectively. Effects of the thermal treatment temperature and the contents of added acid on the crystalline structure and size of the obtained samples are investigated by XRD, DSC-TG, Raman and SEM. It is found that the structure changes from amorphous to ferrite crystal as the temperature increases. Scherrer formula reveals the nanocrystals with the mean size in the range of 12.65nm. Furthermore, the particle size increases with the increase of calcinations temperature and acid contents. Moreover the VSM study shows that the saturation magnetization value and the coercivity of Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄/SiO₂ nanocomposites are 9.17emu/g and 67Oe, respectively.

Key words Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄/SiO₂, sol-gel method, magnetic property

0 引言

磁性纳米材料在高频记录、催化剂、磁光设备、磁流体、电磁波吸波材料以及医药方面等领域具有广泛的应用。近年来,尖晶石铁氧体由于显著的电磁性能而得到深入研究^[1-3]。人们已通过多种方法制备了具有不同尖晶石结构的铁氧体材料^[4-6],并研究发现材料的性能受其颗粒尺寸大小及分布的影响极大。有研究表明,通过将磁性纳米颗粒分散于基体材料中制成磁性纳米复合材料,可有效防止纳米颗粒间的团聚并控制其颗粒尺寸^[7-11]。

本课题小组已经通过将磁性纳米颗粒(NiFe₂O₄、CoFe₂O₄、γ-Fe₂O₃)分散在 SiO₂ 基体中成功地制备出具有许多重要性质的纳米复合材料^[12-19]。目前国内外关于复合铁氧体纳米晶材料制备的报道和专利都较少。为此,笔者通过 Sol-gel 法成功地将 Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 纳米颗粒分散于 SiO₂ 基体中制得 Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄/SiO₂ 纳米复合材料,并借助 DSC-

TG、XRD、Raman 和 SEM 等测试手段探讨了热处理温度和酸含量对该复合材料的影响,最后利用振动样品磁场计对样品在室温下的磁性能进行了检测。

1 实验

实验中所用试剂主要包括正硅酸乙酯(TEOS)、Zn(NO₃)₂·6H₂O、Fe(NO₃)₃·9H₂O、Co(NO₃)₂·6H₂O、无水乙醇、HNO₃(以上试剂均为分析纯)。将 TEOS 溶于无水乙醇中制得溶液 A,以金属硝酸盐为原料,按 $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Zn}^{2+}) : n(\text{Fe}^{3+}) = 1 : 1 : 4$ 的比例称料并溶于蒸馏水中,混合均匀后得到棕褐色透亮溶液 B。将溶液 B 缓慢滴加到用磁力搅拌器不断搅拌的溶液 A 中,并滴加不同含量的 HNO₃,控制最后混合液中 $n(\text{TEOS}) : n(\text{EtOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 7 : 9$,再通过调节金属硝酸盐的加入量以获得质量分数为 20% 的纳米复合材料。将所获溶胶在 60℃ 持续搅拌数小时直到产生湿凝胶,再将湿凝胶在 100℃ 干燥 48h 得到干凝胶样品,最

后将其置于马弗炉中,分别在 400℃、600℃、800℃和 900℃热处理 2h 制得 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料。

采用德国产的 STA449C 综合热分析仪检测凝胶热处理过程中的物理化学变化,升温速率 10℃/min,以空气为载气。采用法国产的 LabRa010 型拉曼系统测定样品的拉曼光谱,激发线为 632nm 的 He-Ne 激光。用 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜分析材料的微观结构。采用丹东产射线仪器股份有限公司 Y-500 型 X 射线衍射仪对各个系列的粉末样品进行结构和物相分析,并根据 Scherrer 公式估计晶相的晶粒大小。采用南京大学仪器厂的 HH-20 型振动样品磁场计对样品进行磁性分析。

2 结果与讨论

2.1 热处理温度及酸含量对材料结构的影响

图 1 是样品干凝胶的 DSC-TG 分析结果。试样在 96.5℃附近有一个低温吸热峰,对应于 SiO_2 网络结构的形成^[20],400℃附近的放热峰是由硝酸盐和残留的有机物燃烧引起的^[21]。Ennas 等^[22]的研究指出,在这一温度所发生的有机物的燃烧促进了 SiO_2 基体中铁氧体晶粒的形成和生长。值得注意的是在 DSC 图谱上并未出现铁氧体的析晶放热峰,可能是被 400℃附近的有机物燃烧和 NO_3^- 的燃烧峰覆盖了。TG 曲线上,试样从室温到 400℃都有较大的失重,在 450℃左右失重基本稳定,失重的速率随温度升高逐渐减小。

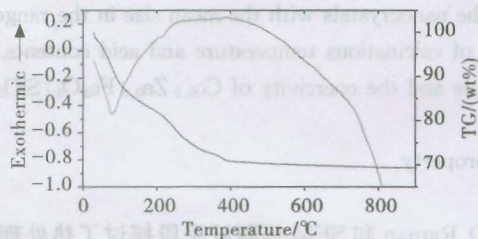


图 1 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 干凝胶的 DSC-TG 图

Fig. 1 TG-DSC curves for $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (xerogel)

为了对试样在 DSC 对应各个温度点及其在更高温度下发生的变化进行研究,对样品经 100℃干燥后所获干凝胶以及分别在 400℃、600℃、800℃和 900℃热处理后的粉末进行 X 射线分析,结果如图 2 所示。

样品在所有温度下的 XRD 图谱在 $2\theta=23^\circ$ 附近都出现了与非晶 SiO_2 相对应的宽衍射峰,干燥后的凝胶样品在常温下为非晶态,没有出现对应于硝酸盐微晶相的衍射峰,而对于凝胶的红外光谱分析发现^[4]含有 NO_3^- 的特征吸收峰 (1456.68cm^{-1}),说明 NO_3^- 在干凝胶中保持了相对的独立,并未参与反应且在干凝胶中得到了均匀分布。

硝酸铁的分解温度通常为 125℃,而本实验中的 DSC 分析结果和红外显示,在 400℃附近硝酸盐才发生分解,原因可能是铁锌进入了凝胶网络导致硝酸盐分解温度升高,这与前期研究结果相符^[4]。400℃热处理后试样所对应的衍射图中开始出现极其微弱的铁氧体特征衍射峰,说明此时 SiO_2 基体中已经开始出现少量的 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 。600℃时的衍射峰强度和个数继续增加,到 800℃时形成结晶较完整的纳米

晶,随热处理温度的进一步升高(900℃),对应于铁氧体的衍射峰逐渐增强,衍射峰也更尖锐,说明纳米复合体中铁氧体中的晶粒尺寸随热处理温度的升高而变大。

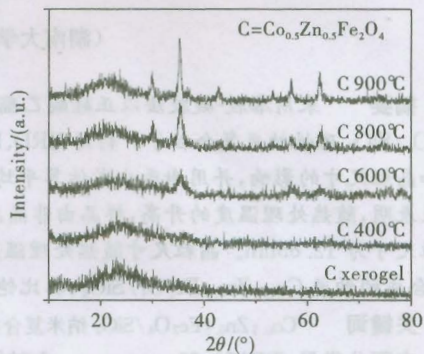


图 2 不同热处理温度下 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 样品的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of sample calcined at different temperatures

由于 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 均为尖晶石结构,当晶粒细化造成衍射峰宽化时,仅凭 XRD 分析无法有效鉴别这 2 种物质^[23]。为了确定样品中是否含有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 生成,用拉曼光谱对样品做了进一步的分析。图 3 是 900℃热处理后复合体的拉曼光谱图。在 365cm^{-1} 、 485cm^{-1} 和 689cm^{-1} 处出现了 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的特征峰,800~2000 cm^{-1} 之间并没有特别明显的特征峰,而且也未出现 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在 1378cm^{-1} 和 1576cm^{-1} 处的特征峰^[4],由此证明复合体中生成的磁性粒子应为 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 而不是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

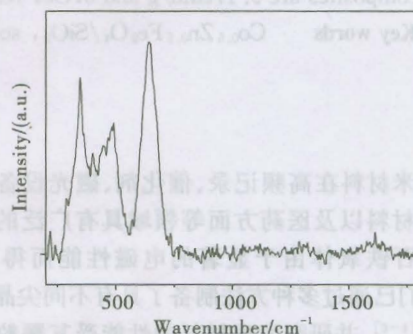


图 3 纳米 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 在 900℃热处理后的拉曼图

Fig. 3 Raman spectrum of the sample heated at 900°C

图 4 是样品在 800℃热处理后的 SEM 图。由图 4 可以看出,颗粒分布均匀,尺寸细小,但与谢乐公式计算的尺寸相比偏大,原因可能是因非晶 SiO_2 基体的存在和颗粒的部分团聚引起的^[6]。

图 5 是加入不同含量酸的纳米复合体的 XRD 和晶粒尺寸图。从图 5(a)可以看出,随酸含量的增加,衍射峰位置并未发生变化但衍射峰越来越尖锐。图 5(b)是根据谢乐公式^[18]从 XRD(311)衍射峰的展宽估算样品晶粒大小所绘制的尺寸图。由图 5 可知,随酸含量增加样品的晶粒度变大。未添加酸时平均晶粒尺寸为 12.65nm,而酸含量为 0.4mmol 时达到 18.85nm。

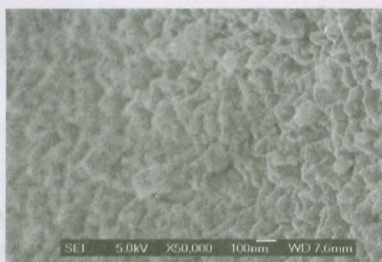


图4 纳米 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 在 800°C 热处理后的 SEM 图

Fig. 4 SEM of the sample heated at 800°C

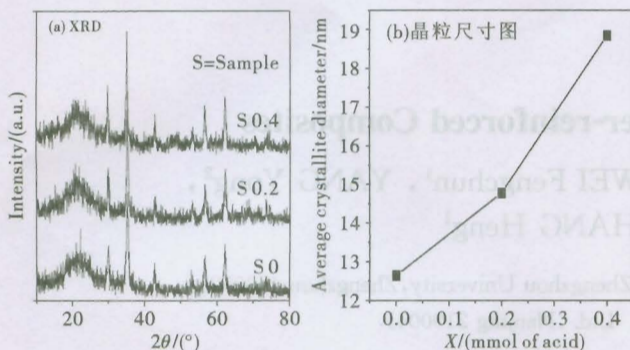


图5 不同酸含量 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 样品的 XRD 图和晶粒尺寸图

Fig. 5 XRD and crystallite size patterns of samples with different content of acid

样品晶粒尺寸随酸含量的增加而变大的主要原因可能是硅酸乙酯水解形成的网络结构上有大量能够提供异质成核位置的 OH 基团,而酸的加入会大大减少这些基团的数量,进而减少铁氧体的有效成核位置,导致铁氧体在结晶过程中形成较为粗大的晶粒。此外,虽然二氧化硅的多孔特性可为纳米粒子提供成核位置,将颗粒间的团聚减到最少并有效控制颗粒晶粒尺寸^[7-10],但在本实验中酸的加入会促进硅酸乙酯的水解,在凝胶阶段形成致密的网络结构,从而降低二氧化硅的多孔特性,使颗粒尺寸变大。而且酸含量越多这种现象越显著,导致晶粒尺寸进一步加大。

2.2 样品的磁性能

图6是 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料(100°C 干燥, 800°C 热处理)在室温下的磁化曲线,材料的磁参数值分别为:比饱和磁化强度 9.17emu/g ,矫顽力 67Oe 。

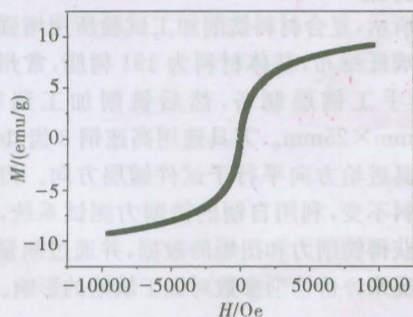


图6 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米铁氧体的磁滞回线

Fig. 6 Hysteresis loops of the sample $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$

与用相同方法制备的 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 材料相比^[14,18,19],比饱和磁化强度降低,原因主要为部分锌取代钴元素后使铁氧体的分子饱和磁矩减小^[24];与大块材料相比,比饱和磁化强度也要小很多,这是由于纳米颗粒相对大块材料所发生的结构形变所引起的^[12]。

$\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料的这些性质(小晶粒尺寸和适度的磁性能)将使其在磁流体、磁光设备、高密度磁记录材料及催化剂等领域具有广阔的应用前景。

3 结论

(1)采用溶胶-凝胶法成功地制得单相的 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 磁性纳米复合材料,平均粒径均在十几纳米左右。(2)当热处理温度为 800°C 时能够制备结晶完整的 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合粉体;通过调节添加剂酸的用量可改变此纳米复合材料的晶粒尺寸,并对其机理进行了初步分析。

参考文献

- Raul V. Magnetic ceramics[M]. UK: Cambridge University Press, 1994
- 都有为,倪刚. 磁性纳米材料的新进展[J]. 物理, 1998, 27(9): 524
- Yasumori A, et al. Effect of pre-preparation conditions on the porous properties of coprecipitated $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ xerogels synthesized from aluminium nitrate nonahydrate and tetraethylorthosilicate[J]. J Sol-Gel Sci Techn, 2000, 18: 249
- Huang Xianghui, Chen Zhenhua. A study of nanocrystalline NiFe_2O_4 in a silica matrix [J]. Mater Res Bull, 2005, 40: 105
- Garlia-Cerda L A, et al. Magneticnanocomposites: Preparation and characterization of Co-ferrite nanoparticles in a silica matrix[J]. J Alloys Compd, 2004, 369: 148
- Yan Shifeng, et al. A study of NiZnCu -ferrite/ SiO_2 nanocomposites with different ferrite contents synthesized by sol-gel method[J]. J Magn Magn Mater, 2005, 292: 304
- Montef F D, et al. Formation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ isolated nanoparticles in a silica matrix[J]. Langmuir, 1997, 13: 3627
- Wang J P, Luo H L. Preparation and properties of pure nanocomposite Fe- SiO_2 using the sol-gel method[J]. J Magn Magn Mater, 1994, 131(1-2): 54
- Shull R D, et al. Iron magnetic moments in iron/silica gel nanocomposites[J]. J Appl Phys, 1990, 67(9): 4490
- Donce-Castaneda S, Martinez J R, Ruiz F. Synthesis of Fe_2O_3 species embedded in a silica xerogel matrix: a comparative study[J]. J Sol-Gel Sci Techn, 2002, 25: 29
- Chikazumi S. Physics of ferromagnetism [M]. Tokyo: Syokabo, 1978: 222
- 黄祥卉,陈振华. $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合体的制备及其磁性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 11(14): 1901
- 黄祥卉,陈振华. $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料的合成[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(9): 1115