

Stearic Acid Sol-gel Synthesis and Characterization of Y-type Hexaferrite

Chun-xiang Zhang, Xu-jie Yang

Key Laboratory for Soft Chemistry and Functional Materials of Ministry of Education, Nanjing University of Science and Technology,
Nanjing, P.R.China

Email: yangx@mail.njust.edu.cn, xujieyang@yahoo.com.cn

Abstract: Y-type hexagonal ferrite with composition $\text{Ba}_2\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ was synthesized by a stearic acid sol-gel method using inorganic metal salts as raw materials and stearic acid as dispersant agent and solvent. The effects of calcination temperature and Zn^{2+} concentration on the crystal structure and frequency properties were studied. The crystallization behavior, structure and frequency properties were characterized by TG-DTA, XRD, FT-IR and impedance analyzer. The results indicate that the formation of single phase Y-type hexagonal ferrites can be achieved at a relatively low temperature 1000°C . The Zn^{2+} substitution for Co^{2+} results in the expansion of crystal lattice. Intermediate BaCO_3 can improve the stability of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The resonance peaks shift towards lower frequency and the real part of permeability increases with the decrease of the internal stress and magnetic anisotropy resulting from the increase of calcination temperature.

Keywords: Y-type hexaferrite; stearic acid method; crystal structure; permeability

Y 型六角晶系铁氧体的硬脂酸法合成及其表征

张春祥, 杨绪杰

软化学与功能材料教育部重点实验室, 南京理工大学, 南京, 中国

Email: yangx@mail.njust.edu.cn, xujieyang@yahoo.com.cn

摘 要: 以无机金属盐为原料, 硬脂酸为分散剂和溶剂, 采用硬脂酸法制备了Y型六角晶系 $\text{Ba}_2\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 铁氧体。探讨了焙烧温度和取代离子 Zn^{2+} 浓度对产物的结构和频谱特性的影响。采用TG-DTA、XRD、FT-IR和阻抗分析对样品的结晶行为、晶体结构和频谱特性进行了表征。结果表明在 1000°C 相对较低的温度下可以获得纯相的Y型六角铁氧体, Zn^{2+} 对 Co^{2+} 的取代使得晶胞参数增加, BaCO_3 能够促进 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的稳定。热处理温度的提高降低了体系的内应力与磁晶各向异性, 导致了磁导率实部的增加和共振峰向低频方向的移动。

关键词: Y型六角铁氧体; 硬脂酸法; 晶体结构; 磁导率; 学术会议; 论文集

1 引言

六角晶系铁氧体因其独特的结构、稳定的化学性质和多样的性能, 作为永磁材料、超高频软磁材料、微波吸收材料、超高频片式电感介质材料等广泛应用, 是一种非常具有发展前途的非金属磁性材料^[1-4]。六角晶系铁氧体的性能不仅依赖于支配自发磁化的因素, 也与材料内部的组织形式密切相关, 根据结构的

不同可以划分为 X、Y、Z、M、W 和 U 型等六种类型。通过对六角晶系铁氧体进行选择或利用离子取代“裁剪”可以满足不同电磁与发热性能的需要。目前对于六角晶系铁氧体作为感应材料或者微波吸收材料的制备多采用以混合氧化物为前驱体的高温固相反应, 但由于六角晶系铁氧体自身结构的复杂性, 使用高温固相法具有高能耗(温度高、时间长)以及在后续的研磨工序中易于引入杂相的缺点, 难以实现磁学性质的精确调控^[5, 6]。而实验室通常采用的水热法、柠檬酸溶胶-凝胶法等对制备条件以及产物性能的改

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10776014); 江苏高新技术项目(BG2007047)

善仍十分有限, 因此探索制备超细六角晶系铁氧体的新方法以满足新的研究与应用需要成为研究的热点。

硬脂酸是一种两亲性的有机酸, 端基的羧基几乎可同所有的金属发生较强的配位作用, 将金属氧化物、氢氧化物、硝酸盐或有机酸盐等溶于熔融的硬脂酸中, 由于硬脂酸兼有配位剂和分散剂的双重作用, 金属离子在液相可以达到高度均匀稳定的混合^[7]。整个制备过程中金属元素不损失、不引入外来杂质, 因此产物的各组分含量以及原料的加入量可以得到精确控制。本文采用硬脂酸和金属盐为原料, 制备出均匀的硬脂酸凝胶, 将凝胶进行燃烧以及进一步的热处理制备出纯相的 Y 型 $\text{Ba}_2\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 粉末, 并系统研究了原料的化学计量配比、焙烧温度等工艺参数对产物结构和性能的影响。

2 实验

硬脂酸法制备六角晶系铁氧体 $\text{Ba}_2\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 的制备过程如图 1 所示。实验采用硝酸钴、硝酸铁、乙酸锌和氢氧化钡分别作为相关元素的前驱原料, 硬脂酸作为溶剂和分散剂。按目标产物 $\text{Ba}_2\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0.0\sim 2.0$) 的化学计量比称取氢氧化钡、乙酸锌、硝酸钴和硝酸铁, 依次加入到适量熔融的硬脂酸中 (其中其中二价金属离子和三价金属离子与硬脂酸的摩尔比分别为 1:2 和 1:3), 在磁力搅拌器上加热搅拌, 温度控制在 120°C 左右, 使其缓慢脱水形成均匀深色凝胶, 然后将所得凝胶于蒸发皿中点火得到蓬松的产物, 再将该产物置于马弗炉中, 分别在一系列温度下各焙烧 3 个小时, 从而得到不同粒径的 Y 型铁氧体粉末。

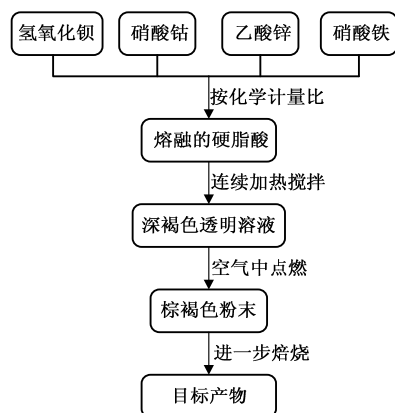


Fig 1. Preparation procedure of $\text{Ba}_2\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ferrites by stearic acid method

图 1. 硬脂酸法制备 $\text{Ba}_2\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 铁氧体的流程图

采用德国 Bruker 公司 D8 型粉末 X 射线衍射仪对样品进行物相分析, 射线源为 Cu 靶 $K\alpha$ 。通过北京 WCT-2A 热分析仪在空气气氛下测定凝胶前驱体的 TG/DTA 曲线, 升温速率为 $15^\circ\text{C}/\text{min}$; 采用 KBr 压片方式在 Bruker Vector22 型红外光谱仪上分析样品分子结构的变化。采用 Agilent E4991A 型高频阻抗分析仪测量样品复数磁导率。

3 结果与讨论

3.1 凝胶的热分析

$\text{Ba}_2\text{Co}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 的前驱体凝胶 TG-DTA 曲线如图 2 所示。从 DTA 曲线可以看出, 前驱体分解过程中在 67°C 有一个弱的吸热峰, 而在 278°C , 354°C 和 445°C 有三个显著的放热峰。在 67°C 处的吸热峰可归因于硬脂酸的熔融, 在 445°C 的峰形在高温端有拖尾的现象, 表明该高温端有持续小的放热过程。与 TG 曲线比较, 三处放热峰与失重峰具有较好的对应关系, 从而可以推断 278°C 的放热峰主要由凝胶中存在的部分硝酸根分解所致, 354°C 和 445°C 的放热峰则主要由硬脂酸盐分解引起, 而拖尾部分与残余的有机基团分解有关。 500°C 以上热重曲线几乎没有明显的失重, 表明有机组分已经完全去除, 前驱体全部转变为金属氧化物, 但在 $650\sim 900^\circ\text{C}$ 之间的区域 DTA 出现宽的波动, 表明新生成的物相间仍然存在着复杂的相转变。

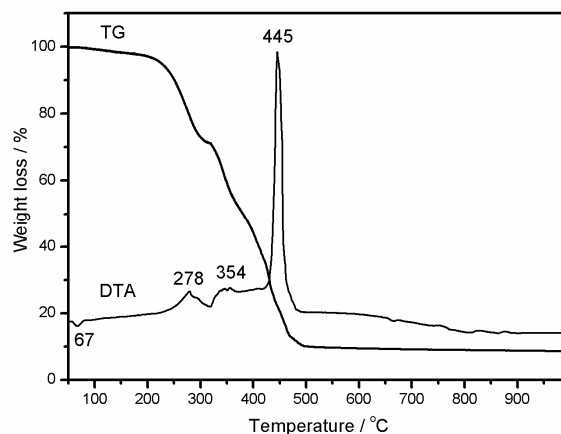


Fig 2. TG-DTA curves of the precursor gel of $\text{Ba}_2\text{Co}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$

图 2. $\text{Ba}_2\text{Co}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 前驱体凝胶的 TG-DTA 曲线

3.2 物相结构分析

图 3 为硬脂酸法制备的 $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 前驱体在直接燃烧后、500、700、800、900、1000℃下焙烧所得样品的 XRD 谱图。从图中可以看出前驱体直接燃烧后产物主要以 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 39-1346) 和 BaCO_3 (JCPDS 45-1471) 的形式存在, 夹杂着少量的 CoO (JCPDS 48-1719)。从 500℃至 800℃焙烧 3h 的过程中, 组份多样的产物其晶型发生着明显的变化, BaCO_3 的衍射峰在 700℃以后基本消失, BaFe_2O_4 (JCPDS 46-0113) 和 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (JCPDS 39-1433) 的衍射峰逐渐出现并成为主导峰。直至温度升高至 900℃, 产物在 $2\theta = 24.75^\circ, 30.9^\circ, 32.45^\circ, 34.15^\circ, 41.45^\circ, 44.46^\circ, 55.9^\circ$ 和 63.85° 附近出现显著的 $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 衍射峰, 与标准数据库 (JCPDS 44-0206) 中的 XRD 衍射峰基本吻合, 表明获得的产物为目标产物。在 1000℃焙烧 3h 后, 样品中少量的杂质峰完全消失, 目标产物的晶型得到进一步的完善。由此可见, 焙烧温度对于晶相的控制起着至关重要的作用。Y 型六角晶系铁氧体自身结构的复杂性决定了金属离子要占据其晶格中特定位置的困难性。目标铁氧体在形成过程中, 多种金属元素在点阵空间中并不是杂乱地堆积, 而是按照特定的优先顺序进入晶格点阵的, 对于结构非常复杂的晶体, 需要克服较高的能量势垒, 该过程需要在较高的温度下才能实现^[8]。在六角晶系中, 对于结构相对简单的二元 M 型铁氧体 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, 采用硬脂酸法可在 650℃相对较低温度下即可生成纯相的粒径在 10 ~ 20 nm 的

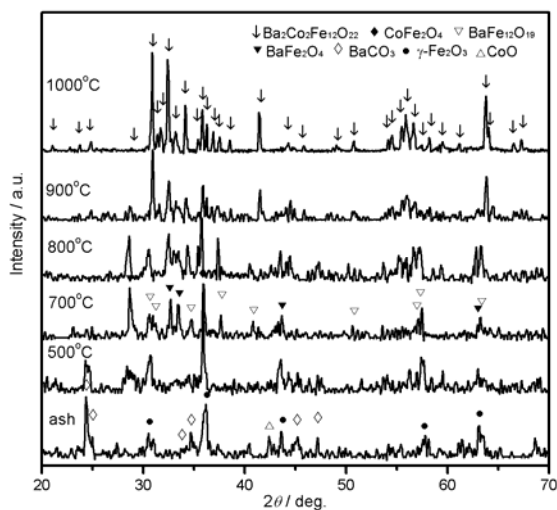


Fig 3. XRD patterns of $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ stearic precursor calcined at various temperatures

图 3. 不同温度下焙烧 $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 硬脂酸前驱体的 XRD 谱图

产物。因此在制备结构复杂的 Y 型六角铁氧体过程中, 晶体是通过逐步的方式构建的, 而 800~900℃的焙烧温度是实现晶型向 Y 型结构转变的关键要素。

图4给出了在 1000℃焙烧 3h 的 $\text{Ba}_2\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0.0\sim 2.0$) 的 XRD 谱图。与标准的 JCPDS 卡片对比后发现, 改变样品中锌钴的摩尔比并不会改变材料的结构, 取代前后晶体的结构均为六方晶系。这说明 Zn^{2+} 的引入只是替代了基质中相应的 Co^{2+} 格位, 没有新的杂相的产生。然而随着锌含量的递增, (110) 晶面对应衍射峰的 2θ 值逐渐减小, 表明晶体的晶胞参数 a 和 c 有变化的趋势。该现象可能与 Zn^{2+} 的离子半径 (0.06nm) 较 Co^{2+} (0.058 nm) 大有关, Zn^{2+} 对 Co^{2+} 的取代导致了晶胞的膨胀。

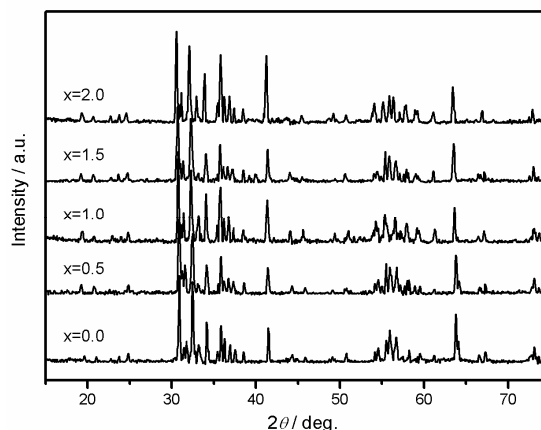


Fig 4. XRD patterns of $\text{Ba}_2\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ synthesized by stearic precursor

图 4. 硬脂酸法合成 $\text{Ba}_2\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 的 XRD 谱图

3.3 产物的 FT-IR 分析

图 5 给出了硬脂酸凝胶、直接燃烧产物及 600℃和 700℃焙烧产物的红外谱图。对于凝胶, 1710 和 935cm^{-1} 的两个吸收峰为羧酸的特征峰, 归属于硬脂酸中羰基的伸缩振动和氢键的弯曲振动, 但强度较纯的硬脂酸明显降低。而在 1590 和 1525cm^{-1} 间出现宽的吸收带, 这归属于羧酸盐中羰基的不对称与对称伸缩振动, 表明反应物中的金属离子与硬脂酸间形成了配位键, 通过这种强的配位作用将多种金属离子均匀地分散在硬脂酸中。凝胶燃烧后, 有机官能团的特征吸收峰基本消失, 在 1430 和 860cm^{-1} 处的吸收峰为碳酸盐的典型振动吸收, 600cm^{-1} 附近宽的吸收带为金属—氧的振动吸收峰。而在 $400\sim 800\text{cm}^{-1}$ 的区间还

存在着复杂的弱吸收峰,反映了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征吸收,这与 XRD 的分析结果完全一致。在 600°C 焙烧后, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 BaCO_3 的吸收信息仍然存在,直到温度升高至 700°C , $400\sim 800\text{cm}^{-1}$ 区间的吸收峰变得相对光滑, BaCO_3 的特征吸收峰完全消失,表明 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 BaCO_3 已经全部参与反应。通常硬脂酸铁在 500°C 焙烧之后得到的产物为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,而我们在凝胶中加入钡离子后其燃烧产物得到的是碳酸钡和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。亚稳态的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 通常在 500°C 即全部转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,但在我们的实验中根据红外图谱可知,其能在 600°C 的温度下稳定存在,这表明 BaCO_3 的存在在对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶型具有稳定作用。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为立方尖晶石结构,化学式可记为 $\text{Fe}(\text{Fe}_{5/3}\square_{1/3})\text{O}_4$,其中 $\square$ 代表阳离子空穴,氧离子作面心立方密堆积,存在四面体位和八面体为两类空隙,不能被阳离子全部占据,其结构与 BaFe_2O_4 相同,与 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 中具有尖晶石结构的 S 块(化学分子式为 $\text{Fe}_6\text{O}_8^{2+}$)也类似^[9, 10]。而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为铁钛石型晶体结构(FeTiO_3),其晶胞呈斜方六面体,具有较高的惰性和结构稳定性,在一定条件下可由 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 转化而成。因此亚稳态的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有较 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 更高的反应活性,其作为中间过渡相,更加有利于与其他物相间的化学反应。Zhong 等^[11]在使用溶胶凝胶法考察 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的形成机理时也观察到如果中间相中存在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,则反应物在后续的焙烧中需要的温度就更高。这也反映了我们所采用的软化学法较其他合成方法具有相对较低的制备温度,与反应过程中的中间产物的控制差异有关。

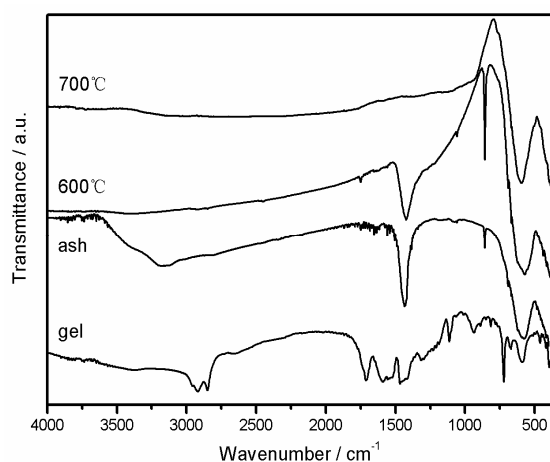


Fig 5. FT-IR spectra of gel and the products obtained at various temperature

图 5. 硬脂酸凝胶以及不同温度下所得产物的红外谱图

3.4 频谱特性分析

Y 型铁氧体材料的磁性来源于未被抵消的磁性次晶格的磁矩,取代离子进入铁氧体的晶格取代钴离子的位置,取代离子与钴离子由于占位倾向以及离子半径的不同,使材料的晶格产生不同程度的畸变,影响磁性离子之间的超交换作用^[12],从而导致铁氧体材料频谱特性的改变。图 6 为不同焙烧温度下制备的 $\text{Ba}_2\text{Co}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 样品复数磁导率随频率变化的关系。由图可见,不同热处理温度下所得 $\text{Ba}_2\text{Co}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 铁氧体的磁导率实部 μ' 均随频率的增加而缓慢递减,直至约 200MHz 以后快速递增;而虚部 μ'' 则在 $1\sim 10\text{MHz}$ 的范围内呈现明显的递增,之后逐渐趋于平缓直至频率超过 1GHz 再次出现

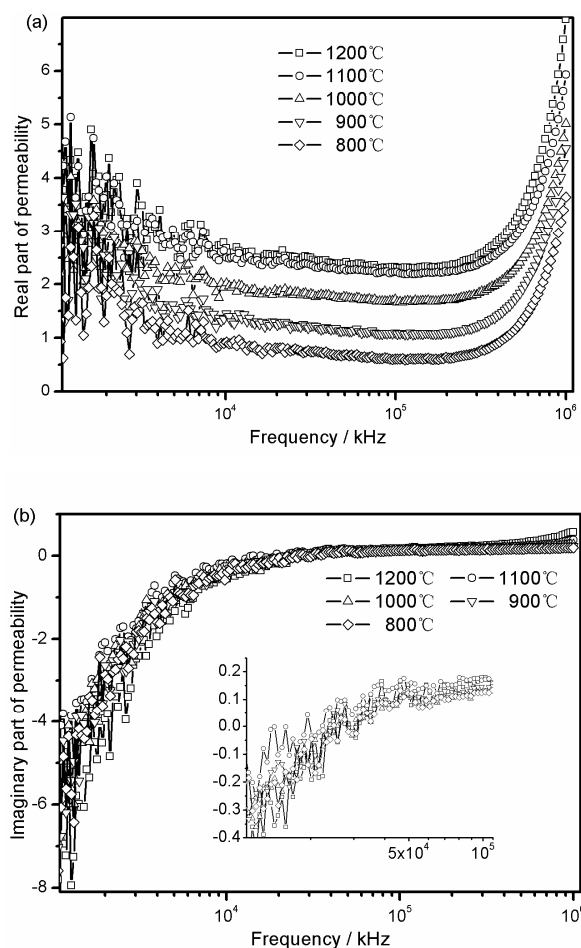


Fig 6. The real (a) and imaginary (b) part of permeability spectra for $\text{Ba}_2\text{Co}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ samples calcined at various temperature

图 6. 不同焙烧温度下制备的 $\text{Ba}_2\text{Co}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 样品复数磁导率与频率的关系

递增的趋势。热处理温度的升高使得 μ' 逐渐增大, 而 μ'' 出现最大值对应的频率则向低频方向移动。提高热处理温度, $\text{Ba}_2\text{Co}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 铁氧体的晶粒逐渐增大, 材料的致密程度也增大, 相应的气孔率逐渐下降, 这样体系内存在的内应力与磁晶各向异性就出现下降, 使得铁氧体在磁化过程中畴壁的位移相对容易, 从而促进了铁氧体磁导率的增加和 μ'' 最大值对应频率的降低。

4 结 论

(1) 以廉价的无机金属盐为原料, 采用硬脂酸法在相对较低的温度下制备了Y型六角晶系 $\text{Ba}_2\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 铁氧体粉末, 具有分散均匀、过程简便、易于控制等优点。

(2) Zn^{2+} 对 Co^{2+} 的取代使得晶胞参数有所增加, 中间相 BaCO_3 的存在对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有稳定作用。

(3) 热处理温度的增加能改善铁氧体的相纯度和结晶度, 同时降低体系的内应力与磁晶各向异性, 导致磁导率实部的增加和共振峰向低频方向的移动。

References (参考文献)

- [1] Youwei Du. Ferrites [M]. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 1996(Ch).
都有为. 铁氧体 [M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1996.
- [2] Goldman A. Modern ferrite technology [M]. 2nd ed. Pittsburgh: Springer, 2006.
- [3] Bai Y, Zhou J, Gui Z, et al. [J]. J Alloys Compd, 2008, 450(1-2): 412.
- [4] Wang X, Li L, Gui Z, et al. [J]. Mater Chem Phys, 2003, 77(1): 248.
- [5] Aboelata A M, Elhiti M A, Elnimr M K. [J]. J Mater Sci Lett, 1998, 17(5): 409.
- [6] Lisjak D, Drofenik M. [J]. J Eur Ceram Soc, 2006, 26(16): 3681.
- [7] Xin Wang, Qingli Hao, Lili Zhang. Introduction to Soft Chemistry [M]. Beijing: Science Press, 2007(Ch).
汪信, 郝青丽, 张莉莉. 软化学方法导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [8] Tong Y, Lu L, Yang X, et al. [J]. Solid State Sci, 2008, 10(10): 1379.
- [9] Obol M, Vittoria C. [J]. J Appl Phys, 2003, 94(6): 4013.
- [10] Jia L J, Luo J, Zhang H W, et al. [J]. J Magn Magn Mater, 2009, 321(2): 77.
- [11] Zhong W, Ding W, Zhang N, et al. [J]. J Magn Magn Mater, 1997, 168(1-2): 196.
- [12] Bai Y, Zhou J, Gui Z, et al. [J]. Mater Lett, 2004, 58(10): 1602.