

# BaCo<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub> Ferrite: Preparation by EDTA-Citrate Complexing Method and Electromagnetic Properties

Xiao-gu Huang, Li-xi Wang, Jiao Chen, Hong-zhou Wang, Qi-tu Zhang  
College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing, China  
Email: nthxg@126.com

**Abstract:** W-type ferrite (BaCo<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub>) was prepared by EDTA-citrate complexing method using EDTA and citrate as complexing agents. The influences of pH values on the crystal structure and morphology were analyzed by means of XRD and SEM. Moreover, microwave electromagnetic properties of the ferrite were studied by network analyzer. The results displayed that the chelation between metallic ions and ligand reached an excellent degree when the pH value was 7.05, and the pure BaCo<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub> ferrite with hexagonal flake shape could be obtained in this condition. In addition, the maximum reflection loss (RL) was about -15.9 dB at 11.3GHz, and the absorption bandwidth reached 4.6 GHz when RL was -10 dB.

**Keywords:** W-type ferrite; EDTA-citrate complexing method; microwave electromagnetic property; reflection loss

## BaCo<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub> 铁氧体的 EDTA-柠檬酸联合络合法制备及电磁性能

黄啸谷, 王丽熙, 陈娇, 王洪洲, 张其土  
南京工业大学材料科学与工程学院, 南京, 中国, 210009  
Email: nthxg@126.com

**摘要:** 采用 EDTA-柠檬酸联合络合法合成了 BaCo<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub>-W 型铁氧体。通过 XRD、SEM 研究了 pH 值对合成粉体的相结构和微观形貌的影响, 借助网络分析仪分析了样品的微波电磁特性。结果表明在 pH 值为 7.05 时络合剂和金属离子的螯合性能最佳, 该条件下可以制备单一相的 BaCo<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub>-W 型铁氧体, 该粉体具有六角片状结构。样品的反射损耗(RL)在 11.3GHz 附近出现峰值-15.9 dB, RL<-10dB 的带宽达到 4.6GHz, 具有良好的微波吸收性能。

**关键词:** W-型铁氧体; EDTA-柠檬酸联合络合法; 微波电磁特性; 反射损耗

### 1 引言

近年来, 为了减轻电磁环境污染以及满足在隐身和微波暗室等方面的需求, 吸波材料日益被人们重视<sup>[1]</sup>。其中, 具有六角片状结构的 W 型铁氧体具有较高的磁性各向异性等效场, 利用其自然共振可能得到高的  $\mu'$  和  $\mu''$ , 它的涂层匹配厚度也相对较低, 因此受到了广泛关注<sup>[2-4]</sup>。

目前, 研究者们通过各种方法致力于开发具有良好六角片状形貌的 W 型铁氧体。Zhang 等<sup>[5]</sup>用溶胶凝胶法

合成了 BaZn<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub>, 并通过改变 Zn 的含量研究样品的电磁特性。Ruan 等<sup>[6]</sup>用溶胶凝胶法合成了纳米级 Ba(Zn<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub>, 样品的平均颗粒尺寸约 65 nm, 损耗达到-10 dB 的带宽为 5GHz。其它常用于制备 W 型钡铁氧体的方法<sup>[7-10]</sup>还有固相反应法, 自蔓延燃烧合成法, 水热法和化学共沉淀法等。但是, 关于采用 EDTA-柠檬酸联合络合法制备 W 型铁氧体的研究还鲜见<sup>[11]</sup>。

本文采用 EDTA-柠檬酸联合络合法制备 BaCo<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub> 粉体, 该方法是在普通柠檬酸盐溶胶凝胶法的基础上引入 EDTA, 通过控制溶液的 pH 值改善络合剂和金属离子的络合程度。此外, 还研究了 BaCo<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub> 的电磁特性和微波吸收性能。

基金项目: 总装预研基金资助项目 (9140A××××6401)

## 2 试验

### 2.1 样品的制备

采用 EDTA-柠檬酸联合络合法制备  $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  粉体, 图 1 所示为制备流程图。按一定的化学计量比称取原料(AR 级), 控制 EDTA:柠檬酸:总金属离子=1.05:1:1 (摩尔比)。将各种金属离子的硝酸盐溶解, 充分搅拌后制得硝酸盐的混合溶液, 同时按络合比制取 EDTA- $\text{NH}_3$  络合剂溶液, 与适量的柠檬酸溶液混合后制得联合络合剂溶液。再将联合络合剂溶液缓慢倒入硝酸盐混合溶液中, 连续搅拌的同时通过滴加氨水控制溶液的 pH 值 (考虑 pH 分别为 3.98、7.05 和 10.4 的情况)。混合溶液在  $80^\circ\text{C}$  下水浴恒温加热、搅拌, 随着水分的蒸发逐渐形成湿凝胶, 移至烘箱中  $120^\circ\text{C}$  烘干成干凝胶。将制得的干凝胶研磨成粉末放在坩埚里, 置于高温炉中升温到  $450^\circ\text{C}$ , 保温 5h, 然后升温至  $1250^\circ\text{C}$ , 保温 5h, 自然降温后最终得到黑褐色的铁氧体粉末。

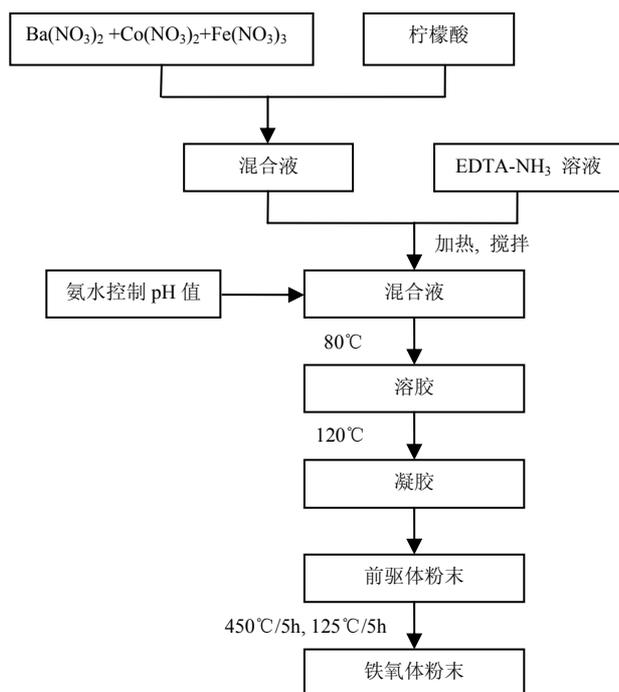


Figure 1. Flow chart for the preparation of  $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$   
图 1.  $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  粉体制备工艺流程图

### 2.2 样品表征

样品的物相分析采用美国热电公司的 ARL X'TRA 型 X 射线衍射仪测定。微观形貌利用 JSM-5900

型扫描电子显微镜进行分析。以粉末:石蜡=7:3 (质量比) 的比例, 制成外径为 7.00mm, 内径为 3.05mm, 厚度为 4.00-5.00mm 的圆环状样品, 用 HP8722ET 网络分析仪测定其介电常数和磁导率, 测定范围 2GHz~18GHz。将铁氧体粉末与环氧树脂均匀混合后制得涂料, 采用德国 pilot III F 喷枪 (1.8 mm 口径) 均匀喷涂于  $180\text{ mm}\times 180\text{ mm}$  的光滑铝板上得到吸波涂层材料, 并采用弓形法进行测试材料的反射损耗性能。

## 3 结果与讨论

### 3.1 物相分析

图 2 为不同 pH 值条件下制得铁氧体粉末的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 当 pH 值为 3.98 和 10.4 时, 制得的铁氧体粉末不是单一的  $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  相, 有中间相  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  的存在。而当 pH 值为 7.05 时制得的铁氧体基本为单一的  $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  相。铁氧体相形成过程与金属离子与络合剂之间的络合稳定性有较大的关系。金属离子和络合剂(EDTA 和柠檬酸)之间的络合关系可以由式(1)表示:

$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{M(L)} - \alpha_{Y(H)} \quad (1)$$

其中:  $K_{MY}$  表示形成常数,  $\alpha_{M(L)}$  表示副反应系数,  $\alpha_{Y(H)}$  表示酸性影响系数,  $K'_{MY}$  表示络合稳定常数。  $K'_{MY}$  与络合剂和金属离子的络合程度成正比。

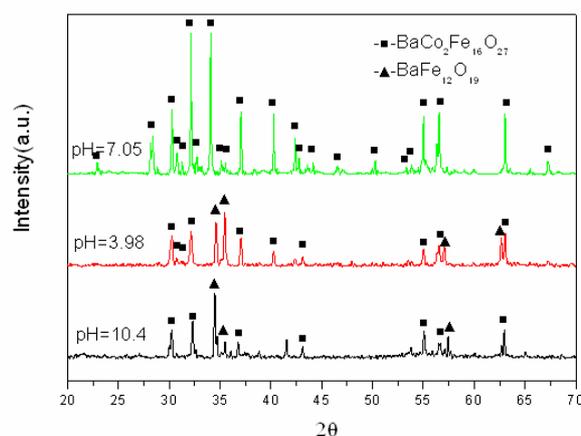


Figure 2. X-ray diffraction patterns of the precursors prepared at different pH values

图 2. 不同 pH 条件下制备的铁氧体粉末的 XRD 图谱

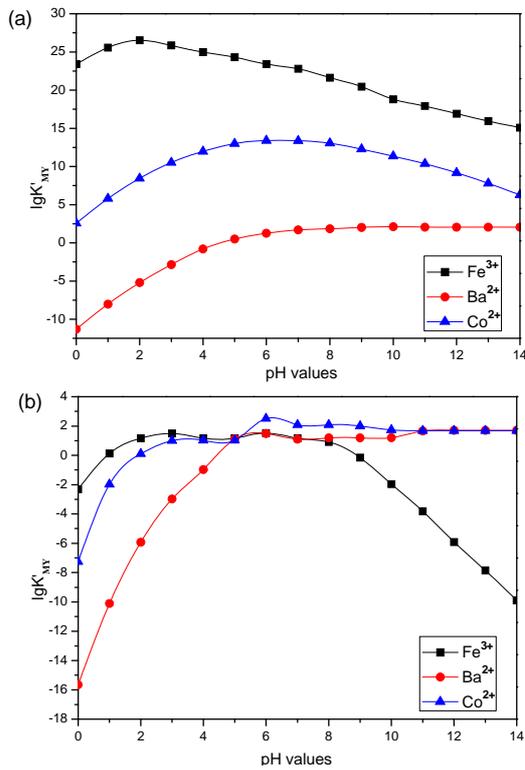


Figure 3. Effects of pH values on the degree of chelation between metallic ions and ligand, (a) citrate (b) EDTA  
 图 3. 柠檬酸和 EDTA 分别与金属离子在不同 pH 值下的络合稳定情况, (a) 柠檬酸 (b) EDTA

图 3 所示为柠檬酸和 EDTA 分别与金属离子在不同 pH 值下的络合稳定情况。从图 3(a)中可以看出  $Fe^{3+}$  与柠檬酸的络合稳定常数随着 pH 的增加逐渐降低； $Co^{2+}$  与柠檬酸的络合稳定常数随着 pH 值的增加先升高后降低，在 pH=7 左右出现峰值； $Ba^{2+}$  与柠檬酸的络合稳定常数随着 pH 值的增加先升高，当 pH>7 时基本保持不变。从图 3(b)中可以看出  $Fe^{3+}$  与 EDTA 络合稳定常数随着 pH 值的增加先升高，pH 值在 4~7 之间时趋于稳定，之后又逐渐降低； $Ba^{2+}$  和  $Co^{2+}$  与 EDTA 络合稳定常数都是随着 pH 值的增加先升高，在 pH>7 之后趋于稳定。结合图 3(a)和图 3(b)可以看出，当 pH 在 7 左右时，金属离子与柠檬酸和 EDTA 形成络合物的稳定性都相对最好，适合制备出纯相  $BaCo_2Fe_{16}O_{27}$  铁氧体，这与 XRD 结果相吻合。

### 3.2 形貌分析

图 4 为不同 pH 值条件下制得的前驱体在 450℃ 和 1250℃ 分别保温 5h 热处理后得到的铁氧体粉末的

SEM 图片。从图中可以看出，当 pH=7.04 时，制得的铁氧体粉末分散比较均匀，颗粒基本呈现六角片状结构。当 pH 值为 3.98 时，颗粒呈现无规则状；当 pH=10.4 时，颗粒呈现长块状，并且出现了明显的团聚现象。说明 pH 值对粉末的表面形貌影响较大，这也可能与离子的络合程度有关。

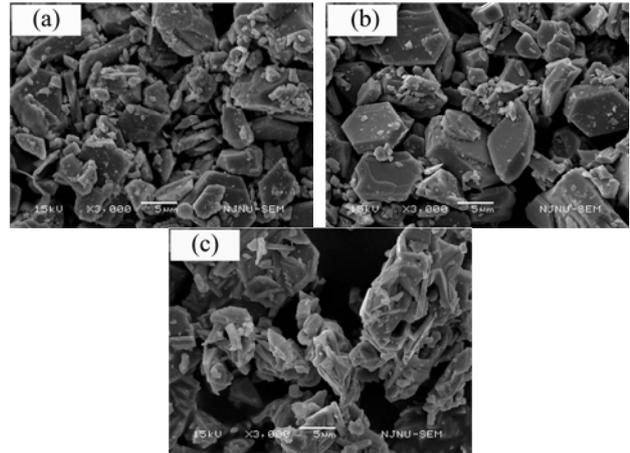


Figure 4. SEM images of the precursors prepared at different pH values, (a) pH=3.98 (b) pH=7.05 (c) pH=10.4  
 图 4. 不同 pH 条件下制备的铁氧体粉末的 SEM 照片, (a) pH=3.98 (b) pH=7.05 (c) pH=10.4

### 3.3 微波电磁特性测试

根据上述实验结果，选择 pH=7.05 时制备的样品作为进一步的研究对象，利用 HP8722ET 网络分析仪在 2GHz~18GHz 的频率范围内对其微波电磁特性进行测试分析。图 5 所示是样品的复介电常数 ( $\epsilon'$ 、 $\epsilon''$ ) 随频率的变化关系图。从图中可以看出， $\epsilon'$  随着频率的增加先减小后增大，而  $\epsilon''$  随着频率的增加先增大后减小。出现这种变化的原因可能是由于固有电偶极子取向极化造成的。在多晶铁磁电体中，当存在晶格空位或晶格格点上正常价数的离子被不同价数的离子取代时，它必然存在固有电偶极子。在  $BaCo_2Fe_{16}O_{27}$  型铁氧体中可能存在少量的  $Fe^{3+}$  与  $Fe^{2+}$  之间的转化，产生固有电偶极矩，造成介电损耗。介电损耗的大小可以由介电损耗角正切 ( $\tan \delta_e = \epsilon''/\epsilon'$ ) 来表示，如图 6 所示。从图 6 中可以看出，介电损耗角正切随着频率的增大先增加后减小，在 11GHz~15GHz 范围内存在一个宽峰，但整体数值较小，这也说明该铁氧体存在介电损耗但是损耗能力较弱。

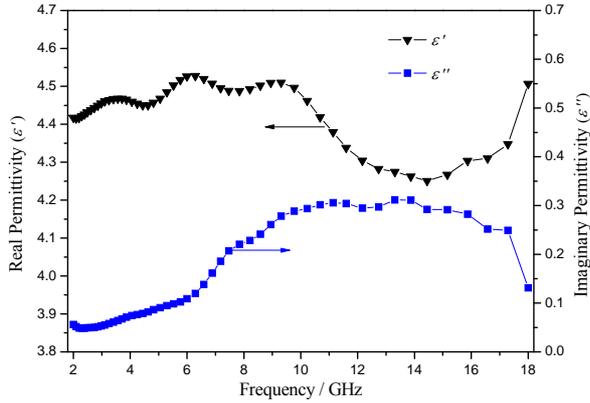


Figure 5. Frequency dependence of complex permittivity of the ferrite  
图 5. 铁氧体的复介电常数随频率的变化关系

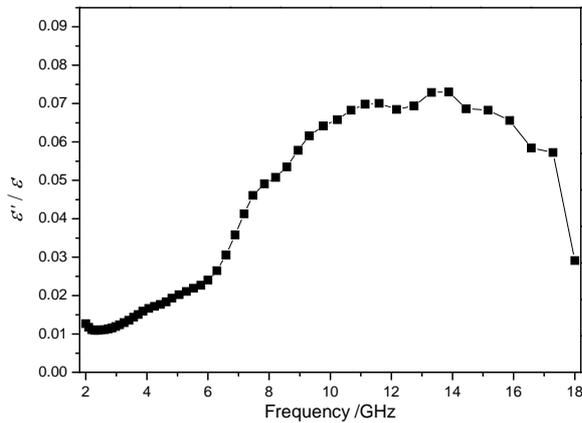


Figure 6. Frequency dependence of  $\tan\delta_\epsilon$  of the ferrite  
图 6. 铁氧体的  $\tan\delta_\epsilon$  随频率的变化关系

图 7 所示是样品的复磁导率 ( $\mu'$ 、 $\mu''$ ) 随频率的变化关系图。从图中可以看出, 随着频率的增加,  $\mu'$  基本呈现逐渐减小的趋势, 而  $\mu''$  则呈现先减小后增大再减小的趋势, 并且在 7.5GHz 左右出现峰值。这可能是由于  $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  铁氧体内存在磁损耗所造成的, 磁损耗的大小可以由磁损耗角正切( $\tan\delta_m = \mu''/\mu'$ )来表示, 如图 8 所示。从图 8 中可以看出, 磁损耗角正切在 8 GHz~12GHz 频率范围内存在一个较大的宽峰, 这说明  $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  铁氧体具有较强的磁损耗能力。由于  $\text{Co}^{2+}$  在(100)面具有很强的磁晶各向异性, 六方铁氧体的八面体位置被  $\text{Co}^{2+}$  占据后将使铁氧体的各向异性从优平面取向, 自然共振频率点将会向低频移动, 与外加交变磁场相一致时造成自然共振损耗。此外, 磁性  $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  材料受到交变磁场的作用时,

畴壁受到力的作用会在其平衡位置附近振动。当外加交变磁场与畴壁振动的固有频率相一致还会造成畴壁共振损耗。在 8 GHz~12GHz 频率范围内存在磁损耗角正切的宽峰可能就是自然共振损耗和畴壁共振损耗所导致的。

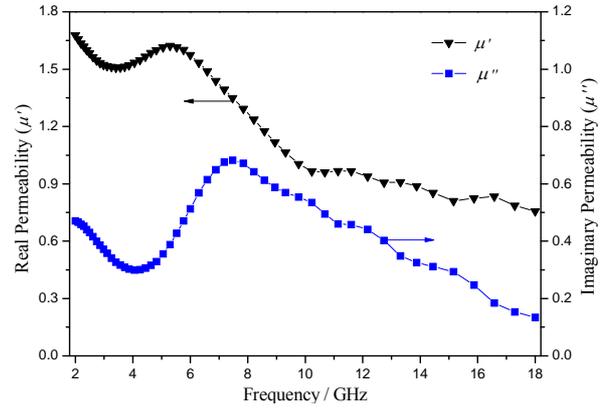


Figure 7. Frequency dependence of complex permeability of the ferrite  
图 7. 铁氧体的复磁导率随频率的变化关系

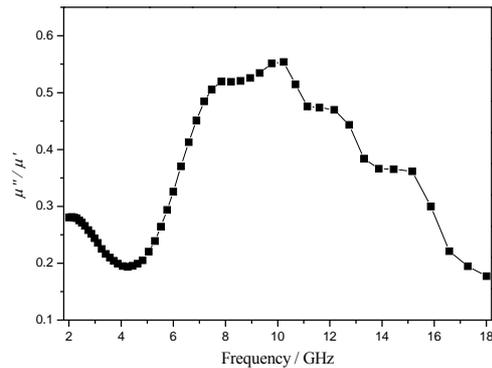


Figure 8. Frequency dependence of  $\tan\delta_m$  of the ferrite  
图 8. 铁氧体的  $\tan\delta_m$  随频率的变化关系

### 3.4 微波吸收性能测试

图 9 所示为  $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  铁氧体/环氧树脂复合微波涂层材料的反射率测试图。从图中可以看出, 涂层厚度为 1.92mm 时, 在 9.2GHz~13.8GHz 的频率范围内发射损耗均小于 -10dB 的, 带宽达到 4.6GHz; 在 11.3GHz 处, 反射损耗的峰值为 -15.9dB。结合微波电磁特性的分析可知, 这是  $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  铁氧体的介电损耗和磁损耗共同作用的结果, 但又以其中的磁损耗为主。

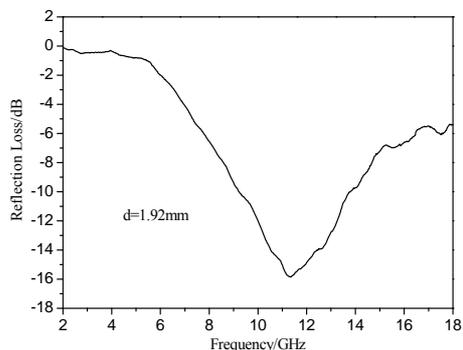


Figure 9. Frequency dependence of reflection loss  
图 9. 反射损耗随频率的变化关系

## 4 结论

(1) 采用 EDTA-柠檬酸联合络合法制备了  $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ -W 型铁氧体, 金属离子与柠檬酸和 EDTA 的络合程度与溶液的 pH 值有较大联系。当 pH 为 7.05 时, 可以制备出纯相的  $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  铁氧体, 该粉体具有良好的六角片状形貌。

(2) 在 2GHz~18GHz 频率范围内,  $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  铁氧体的介电损耗角正切和磁损耗角正切均存在一个宽峰, 该材料兼具有介电损耗和磁损耗特性。

(3)  $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  铁氧体/环氧树脂复合吸波涂层厚度为 1.92mm 时, 在 9.2GHz~13.8GHz 的频率范围内反射损耗均小于 -10dB 的, 在 11.3GHz 处的反射损耗峰值达到 -15.9dB。该材料具有良好的微波吸收性能。

## References (参考文献)

[1] Liying Xing. Stealth Materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004. 187-190.  
邢丽英. 隐身材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 187-190.

- [2] Changping Zhuo, Xiong Zhang, Min Li. Study on Microwave Properties of Nanoscale Barium Hexaferrite Prepared by Sol-gel Process[J]. *Electronic Components and Materials*, 2005, 24(5): 14-16 (Ch).  
卓长平, 张雄, 李敏. sol-gel 法制备之纳米钡铁氧体微波性能的研究[J]. *电子元件与材料*, 2005, 24(5): 14-16.
- [3] Li Zhang, Jianliang Xie, Peiheng Zhou, et al.  $\alpha$ -Fe/W Hexaferrite Composites and Their Electrical and Magnetic Properties at High Frequencies [J]. *Journal of University of Electronic Science and Technology of China*, 2008, 37(3): 446-449 (Ch).  
张丽, 谢建良, 周佩珩, 等.  $\alpha$ -Fe/W 型六角铁氧体复合材料微波特性研究[J]. *电子科技大学学报*, 2008, 37(3): 446-449.
- [4] Hui Ren, Qingjie Jiao, Feiyu Kang, et al. Preparation and Microwave Absorbent Properties of Nano-Ferrite Composites [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, 36(z2): 223-226 (Ch).  
任慧, 焦清介, 康飞宇, 等. 纳米铁氧体复合材料制备及微波性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(z2): 223-226.
- [5] Haijun Zhang, Xi Yao, Liangying Zhang. The Preparation and Microwave Properties of  $\text{BaZn}_{2-z}\text{Co}_z\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  Ferrite Obtained by a Sol-gel Process [J]. *Ceramics International*, 2002, 28: 171-175.
- [6] Shengping Ruan, Baokun Xu, Hui Suo, et al. Microwave Absorptive Behavior of ZnCo-substituted W-type Ba Hexaferrite Nanocrystalline Composite Material [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2000, 212: 175-177.
- [7] Yi Yang, Baoshan Zhang, Weidong Xu, et al. Microwave Absorption Studies of W-hexaferrite Prepared by Co-precipitation/mechanical Milling [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, 265: 119-122.
- [8] Jing Wang, Hong Zhang, Shuxin Bai, et al. Microwave Absorbing Properties of Rare-earth Elements Substituted W-type Barium Ferrite [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 312: 310-313.
- [9] D.M. Hemeda, A. Al-Sharifb, O.M. Hemeda. Effect of Co Substitution on the Structural and Magnetic Properties of Zn-W Hexaferrite [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 315: L1-L7.
- [10] László Trif, Gyula Tolnai, István Sajó, et al. Preparation and Characterization of Hexagonal W-type Barium Ferrite Nanoparticles [J]. *Progress in Colloid and Polymer Science*, 2008, 135: 38-43.
- [11] Lixi Wang, Qitu Zhang, Xiaoping Zhang, et al. Microwave Performances of  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ -W Barium Ferrite by EDTA-citrate Sol-gel Process [J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2006, 24(5): 1-3 (Ch).  
王丽熙, 张其土, 张校平, 等. EDTA-柠檬酸联合络合法合成  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ -W 型铁氧体及其微波电磁特性[J]. *材料科学与工程学报*, 2006, 24(5): 1-3.