

纳米铁氧体的合成方法研究进展

曹 静 王永锋 李 兆

(西安航空学院材料工程学院,西安 710077)

摘 要 综述了近年来国内外报道的纳米铁氧体的合成方法,包括高温固相法、共沉淀法、溶胶-凝胶法、微乳液法、燃烧合成法、水热法等,着重分析比较了各种合成方法的优缺点,并对其工业应用前景进行了展望。

关键词 纳米铁氧体,合成方法,研究进展

Research progress in synthetic method of nano-ferrite

Cao Jing Wang Yongfeng Li Zhao

(School of Materials Engineering, Xi'an Aeronautical University, Xi'an 710077)

Abstract Research progresses in synthesis of nano-ferrites in recent years were summarized, including solid phase peptide synthesis, coprecipitation method, sol-gel method, micro-emulsion method, combustion method and hydrothermal synthesis. The characteristics of each method were highlighted. The advantages and disadvantages were analyzed and compared. Their industrial applications were prospected as well.

Key words nano-ferrite, synthesis method, research progress

纳米材料是指在三维空间中至少有一维是处于纳米尺度范围或由其作为基本单元构成的材料,其中纳米铁氧体是一种应用非常广泛的磁性材料,具有多重性质,例如表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应、超顺磁性等^[1-4]。纳米铁氧体的组成和微观结构对其性质有着重要影响,同时其组成和结构又与制备方法、制备条件密切相关。随着纳米技术的不断发展与进步,纳米材料在越来越多的领域得到应用。与此同时,人们对纳米材料的结构、性能、制备技术等方面的要求也越来越高。目前,较多的研究正关注于开发简单而有效的合成方法,以实现在纳米材料的合成过程中控制晶粒的大小和形貌,进而达到调节材料性能的目的^[5-10]。常用的纳米铁氧体制备方法有高温固相法、共沉淀法、溶胶-凝胶法、微乳液法、燃烧合成法、水热合成法、有机物高温热解法等^[11-15]。

1 高温固相法

高温固相法是合成与制备铁氧体材料最传统的方法,也是工业生产和实验领域最常用的方法。通过控制和改进合成时的反应条件,将高温固相法应用于纳米铁氧体的合成和研究也不断见诸报端。庄

稼等^[16]采用碳酸氢钠(NaHCO_3)与六水氯化铝($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、七水硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、六水硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和六水硝酸钆 $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 进行室温固相反应制得碱式碳酸盐和氢氧化铁混合前驱物,先微波加热,再热分解获得了颗粒分布均匀、平均粒度为 62nm 的立方晶系尖晶石结构纳米铁氧体粉体。该方法操作简单,适合大批量生产,但固体原料之间接触程度较低,反应速度较慢,且固相反应往往需要进行高温烧结。烧结过程中,温度过高会使铁氧体组成发生偏析;温度过低,则反应不完全,产品性能达不到要求。

2 共沉淀法

共沉淀法制备纳米铁氧体,通常将金属盐溶解配成溶液,加入沉淀剂使金属离子共同沉淀出来,沉淀经高温焙烧转化为纳米铁氧体。共沉淀法制备纳米铁氧体的关键在于确保金属离子沉淀完全、沉淀物的金属离子分布均匀及后续焙烧温度和焙烧时间的控制。Suwalka 等^[17]用化学沉淀法制备出晶粒大小不同的钴镍锌铁氧体($\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$)纳米晶,发现焙烧温度的升高导致尖晶石结构中 A 位和 B 位的阳离子发生占位倒置。Daniel-da-Silva

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(2017JK0395;2016JK1397)

作者简介:曹静(1980-),女,副教授,主要从事功能材料研究。

等^[18]在使用共沉淀法制备纳米四氧化三铁(Fe_3O_4)过程中加入角叉胶多糖作为生物高聚物模板,认为铁离子与多糖的磺酸基进行配位。角叉胶多糖在纳米 Fe_3O_4 形成时发挥自组装反应器的作用,同时起到阻止微粒间团聚的作用,促进了纳米 Fe_3O_4 的生成。

3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法合成纳米铁氧体的原理在于用配位试剂或螯合剂与金属离子形成金属配合物或金属螯合物的溶胶,溶胶脱水干燥形成凝胶,凝胶经高温焙烧制得纳米铁氧体粉体。

任慧等^[19]采用溶胶-凝胶法制备纳米镍铁氧体,通过X射线衍射、扫描电子显微镜等测试手段对产物的结构、形貌等进行了表征。结果表明:在纳米铁氧体中添加超细微膨石墨,增加了电磁波的损耗,并在红外波段具有显著的消光特性,兼具红外、微波吸波特性,是一种具有潜在应用前景的隐身材料。

溶胶-凝胶法与共沉淀法具有较多相同之处,两者均可使金属离子实现分子层面上均匀混合,但溶胶-凝胶法避免了金属离子分步沉淀所造成的产物纯度降低等不足。

4 微乳液法

微乳液是在较大量的一种或一种以上两亲性化合物存在下,不相混溶的2种液体自发形成的各向同性的透明胶体分散体系,微乳液分散相液珠大小一般在10~100nm之间,作为微反应器进行纳米粒子及复杂形态无机材料的合成多有报道。Kořak^[20]以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂,氢氧化钠(NaOH)为沉淀剂,过氧化氢为氧化剂,在水/己醇微乳液体系中合成出不同形貌的纳米锰锌铁氧体颗粒。张凌云等^[21]采用水/Triton X-100/环己烷/正己醇微乳体系制备了尖晶石型镍铁氧体(NiFe_2O_4)、镍锌铁氧体($\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$)、锰铁氧体(MnFe_2O_4)、锰锌铁氧体($\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$)纳米粉体。结果表明:微乳液法制备的纳米软磁铁氧体晶粒结构完整、粒径细小且分布均匀(粒径范围30~80nm),合适的煅烧温度为500℃。

5 燃烧合成法

Deka等^[22]以硝酸盐凝胶燃烧法合成出平均粒径约为9nm的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒。合成过

程中通过调节焙烧温度(200~800℃),将纳米晶的平均粒径控制在9~54nm。燃烧合成法制备纳米铁氧体材料与其他低温合成法相比,优势在于可以短时间内进行大批量生产。但反应物为多组分,反应温度较高会造成组分偏离化学计量比,使产物纯度降低。

6 水热法

水热法源于地质学,是使用特殊的反应装置人为地创造一个高温高压环境,使难溶或不溶的物质溶解和重结晶。高温是指温度高于反应介质的临界温度,高压则由反应溶液自身产生。利用水热法制备纳米铁氧体材料已多见报道,且随着实验技术的改进及相互结合,不断有新的结果产生。Baruwati等^[23]以油酸作为表面活性剂,利用传统水热合成和微波水热合成法分别制得在非极性溶剂中单分散性良好的尖晶石型铁氧体纳米粒子镍钴锰铁氧体(MFe_2O_4)($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。纳米颗粒的粒径范围在5~10nm,室温下呈现超顺磁性,矫顽力几乎可以忽略不计(11~12Oe)。

7 结语及展望

综上所述,要达到控制单分散纳米颗粒分布和结晶的目的,必须对纳米晶粒的成核和晶粒生长过程实施有效的控制。虽然上述各种合成方法均能得到纳米粒子,但高温固相法、溶胶-凝胶法和共沉淀等合成产物需进一步高温焙烧才能使产物品化;采用微乳液法可以合成出均匀细小的纳米晶粒,但确定一个稳定的微乳液反应体系比较复杂;水热法制备纳米铁氧体多采取共沉淀-水热反应两段工序,反应结果受共沉淀阶段溶液pH影响较大。因此,在制备纳米铁氧体的过程中也面临着一些难题,只有解决了这些问题才能进一步实现纳米铁氧体材料工业化。纳米铁氧体有着与块体铁氧体不同的物理化学特性,除了一般纳米材料的小尺寸效应、量子尺寸效应、表面与界面效应、宏观量子隧道效应以外,还具有优良的磁学性能,如超顺磁性、吸波性能,今后主要可用于电声、电信、电表、电机中,还可作记忆元件、微波元件等,因此纳米铁氧体研究重点应该更加侧重以下方面:(1)控制纳米铁氧体的微观形貌;(2)控制纳米铁氧体的分散性能及粒度分布;(3)可以将铁氧体纳米粒子同其他更加先进的材料或具有特定官能团的材料进行复合,从而形成多功能的复合材料。

参考文献

- [1] 赵海涛,马瑞廷,刘瑞萍.热分解法制备 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒[J].材料工程,2017,45(9):81-85.
- [2] Chuan Xin,Gui Fang,Dang,et al.Effect of strontium substitution on microstructure and magnetic properties of electrospinning $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanofibers[J].Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed,2017,32(4):871-874.
- [3] 赵海涛,王俏,刘瑞萍,等.镍钴锌纳米铁氧体的制备及磁热性能[J].高等学校化学学报,2016,37(4):613-618.
- [4] 赵海涛,张强,刘瑞萍,等.单分散纳米锌铁氧体的制备及其磁性[J].材料工程,2016,44(1):103-107.
- [5] 郑辉.微波环形器用低维铁氧体的制备及性能研究[D].成都:电子科技大学,2016.
- [6] 丁最. MFe_2O_4 铁氧体纳米材料的可控制备、性能调控及对有机染料的吸附研究[D].北京:北京化工大学,2016.
- [7] Soon Gil Kim,Wang Weining,Toru Iwaki,et al.Low-temperature crystallization of barium ferrite nanoparticles by a sodium citrate-aided synthetic process[J].Journal of Physical Chemistry C,2007,111:10175-10180.
- [8] 王宇航.超顺磁性杂化铁氧体纳米微球的制备与表征[J].化学与生物工程,2017,34(8):44-47.
- [9] 姜德彬,余静,叶芝祥,等.磁性纳米复合物对水中亚甲基蓝的吸附及其机理[J].中国环境科学,2016,36(6):1763-1772.
- [10] 金开,刘腾飞,杨卓强,等. $n\text{Fe}^{3+}/n\text{Sr}^{2+}$ 和 $n\text{OH}^-/n\text{NO}_3^-$ 对镍铁氧体纳米片结构及磁性能的影响[J].无机化学学报,2016,32(4):655-661.
- [11] Sharma R,Thakur P,Kumar M,et al.Improvement in magnetic behaviour of cobalt doped magnesium zinc nano-ferrites via co-precipitation route[J].Journal of Alloys & Compounds,2016,684:569-581.
- [12] Lakshmi M,Kumar K V,Thyagarajan K.Study of the dielectric behaviour of Cr-doped Zinc nano ferrites synthesized by Sol-Gel method[J].Advances in Materials Physics & Chemistry,2016,6(6):141-148.
- [13] Raghasudha M,Ravinder D,Veerasaiah P,et al.Electrical resistivity and Mössbauer studies of Cr substituted Co nano ferrites[J].Journal of Alloys & Compounds,2017,694:366-374.
- [14] Ngema N,Msoni J Z,Moyo T,et al.Synthesis and magnetic properties of Sn-doped CoFe_2O_4 nanoferrites[J].Journal of Superconductivity & Novel Magnetism,2016,30(7):2017-2022.
- [15] Junaid M,Khan M A,Iqbal F,et al.Structural,spectral,dielectric and magnetic properties of Tb-Dy doped Li-Ni nanoferrites synthesized via micro-emulsion route[J].Journal of Magnetism & Magnetic Materials,2016,419:338-344.
- [16] 庄稼,陈学平,迟燕华,等.掺杂 Co^{2+} 和 Sm^{3+} 对纳米 ZnFe_2O_4 铁氧体的电磁损耗性质的影响[J].化学学报,2006,64(2):151-157.
- [17] Suwalka O,Sharma R K,Sebastian V,et al.A study of nanosized Ni substituted Co-Zn ferrite prepared by coprecipitation[J].Journal of Magnetism & Magnetic Materials,2007,313(1):198-203.
- [18] Daniel-da-Silva A L,Lóio R,Lopes-da-Silva J A,et al.Effects of magnetite nanoparticles on the thermorheological properties of carrageenan hydrogels[J].Journal of Colloid & Interface Science,2008,324(1/2):205-211.
- [19] 任慧,康飞宇,沈万慈.纳米铁氧体 NiFe_2O_4 复合材料制备及电磁屏蔽性能[J].稀有金属材料与工程,2011,40(s1):108-111.
- [20] Košak A,Makovec D,Nidari A,et al.Preparation of MnZn-ferrite with microemulsion technique[J].Journal of the European Ceramic Society,2004,24(6):959-962.
- [21] 张凌云,管航敏,黎汉生,等.微乳液法制备几种纳米软磁铁氧体粉体及磁性能研究[J].人工晶体学报,2011,40(2):500-504.
- [22] Deka S,Joy P A.Characterization of nanosized NiZn ferrite powders synthesized by an autocombustion method[J].Materials Chemistry & Physics,2006,100(1):98-101.
- [23] Baruwati B,Nadagouda M N,Varma R S.Bulk synthesis of monodisperse ferrite nanoparticles at Water-Organic interfaces under conventional and microwave hydrothermal treatment and their surface functionalization[J].Journal of Physical Chemistry C,2009,112(47):18399.

收稿日期:2017-12-28

修稿日期:2018-05-09

(上接第 259 页)

参考文献

- [1] 初莱,朱书全,李华民,等.腐植酸-聚丙烯酸盐表面交联吸水树脂的研究[J].中国矿业大学学报,2005,34(3):369-373.
- [2] 郑易安,张俊平,王爱勤.腐植酸保水剂的研发现状与发展趋势[J].腐植酸,2011(2):1-5.
- [3] Bülchen D,Kainz J,Plank J.Working mechanism of methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC) as water retention agent[J].Cement and Concrete Research,2012,42(7):953-959.
- [4] 吴芳.纤维素基吸水保水树脂的制备及其性能研究[D].杭州:浙江理工大学,2012.
- [5] Xie L H,Liu M Z,Ni B,et al.New environment-friendly use of wheat straw in slow-release fertilizer formulations with the function of superabsorbent[J].Industrial & Engineering Chemistry Research,2012,51(10):3855-3862.
- [6] 余响林,曾艳,李兵,等.新型功能化高吸水性树脂的研究进展[J].化学与生物工程,2011,28(3):8-12.
- [7] 姚越.复合土壤保水剂的制备与应用效果研究[D].长春:吉林农业大学,2012.
- [8] 白文波,张浣中,宋吉青.保水剂重复吸水性能的比较研究[J].中国农业科技导报,2010,12(3):92-97.

收稿日期:2017-04-26

修稿日期:2017-07-14