

水热法制备纳米镍锌铁氧体粉体及其磁性能

曹慧群¹, 魏 波¹, 刘剑洪¹, 李耀刚², 朱美芳², 王 野³

(1. 深圳大学化学与化工学院, 广东 深圳 518060; 2. 东华大学材料科学与工程学院, 纤维改性国家重点实验室, 上海 200051; 3. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘 要: 用水热法分别在 200 和 220 下反应 5 h 制备了纳米级镍锌铁氧体($\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$)粉体。用 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析合成的纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的物相, 结果表明: 200 水热反应 5 h 得到的纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体中含有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 220 水热反应 5 h 可以得到纯纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体。用透射电镜(transmission electron microscope, TEM)、Mössbauer 谱(Mössbauer spectroscopy, MS)、Fourier 红外分析(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、振动样品磁强计(vibrating sample magnetometer, VSM)等方法表征纯纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体。TEM 结果表明: 纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体粒子为球形, 粒径约为 20 nm。室温 MS 结果表明: 大部分纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体粒子表现出铁磁性, 少量的表现出超顺磁性。FTIR 分析表明: 样品在 577 cm^{-1} 和 420 cm^{-1} 处出现 NiZn 铁氧体的特征峰。磁滞回线结果表明: 纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体粒子的饱和磁化强度为 $38.14\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, 剩磁为 $17.32\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, 矫顽力为 $29\,275.29\text{ A/m}$ 。

关键词: 镍锌铁氧体; 制备; 磁性; 水热法

中图分类号: TQ325.1 文献标识码: A 文章编号: 0454-5648(2007)06-0713-04

HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND MAGNETIC PROPERTIES OF NANOSIZED
NICKEL ZINC FERRITE POWDERCAO Huiqun¹, WEI Bo¹, LIU Jianhong¹, LI Yaogang², ZHU Meifang², WANG Ye³

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong; 2. College of Material Science and Engineer, State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Material, Donghua University, Shanghai, 200051; 3. State Key Laboratory for Solide Surface Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Nanosized nickel zinc ferrite ($\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) powder was synthesized by the hydrothermal synthesis method at 200 and 220 for 5 h, respectively. An X-ray diffraction (XRD) was adopted for the characterization of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powder. It is concluded that the $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powder contained $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ when it is synthesized at 200 for 5 h, and pure $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powder were prepared by the hydrothermal synthesis at 220 for 5 h. The pure powder was characterized by a transmission electron microscope (TEM), Mössbauer spectrum (MS), Fourier transform spectroscopy (FTIR), and magnometry using a vibrating sample magnetometer (VSM). The TEM results show that $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles are round, and are about 20 nm in diameter. The MS results reveal that most of the $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles show ferromagnetism and a small quantity of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ exhibit superparamagnetic relaxation. The FTIR results show that the bands at 577 cm^{-1} and 420 cm^{-1} are the characteristic bands of NiZn ferrite. The saturated magnetization, remanence and coercivity of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powder are $38.14\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, $17.32\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ and $29\,275.29\text{ A/m}$, respectively. The powder exhibits good magnetic properties.

Key words: nickel zinc ferrite; synthesis; magnetic property; hydrothermal method

纳米磁性材料由于粒子尺寸小、比表面大, 表现出许多与传统常规尺寸材料不同的物化性能, 具有十分诱人的应用前景。镍锌(NiZn)铁氧体(nickel zinc ferrite)由于内部结构多孔及高电阻率的特点, 成为 1MHz 以上应用频率领域内性能最好的磁性材料^[1]。

制备纳米级 NiZn 铁氧体的常用方法有: 固相法和液相法。固相法有: 高温煅烧法、自蔓延高温合成法和低热固相化学反应法等^[2-11]。近年来, 人们越来越多地用湿化学法, 如: 水热法、化学共沉淀法、溶胶-凝胶法等合成纳米级铁氧体^[11-18]。

收稿日期: 2006-09-29。 修改稿收到日期: 2007-02-09。

基金项目: 深圳大学科研(4CHQ)资助项目。

第一作者: 曹慧群(1976~), 女, 博士, 讲师。

Received date: 2006-09-29. Approved date: 2007-02-09.

First author: CAO Huiqun (1976—), female, doctor, lecturer.

E-mail: chq0524@163.com

水热法制备的粉体具有颗粒细小、粒度分布均匀、纯度高、重复性好、成本相对较低等特点，有利于较低温度下获得单相纳米级 NiZn 铁氧体^[17-18]。韩冰等^[17]在不同水热温度下制备了 Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄，研究了水热温度对 Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄ 粉体磁性能的影响。阳征会等^[18]研究了 pH 值、水热反应温度、水热反应时间对形成 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 晶体的影响，并探讨了不同烧结温度对 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 铁氧体磁性能的影响。实验用水热法制备纳米级 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 粉体。

1 实 验

1.1 纳米 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 粉体的合成

按化学计量比 (0.5:0.5:2) 称取六水硝酸镍 [Ni(NO₃)₂·6H₂O]、六水硝酸锌 [Zn(NO₃)₂·6H₂O]、九水硝酸铁 [Fe(NO₃)₃·9H₂O]，溶于适量蒸馏水中，超声处理使颗粒溶解完全后混合。用 6 mol/L 的氢氧化钠 (NaOH) 溶液滴定上述混合溶液，使 pH 值 ≥ 10。滴定过程中用磁力搅拌器快速搅拌。滴定完成后，将混合液移入高压釜中，反应体系置于 200~220 的温度下，反应 2~5 h，反应完全且待体系冷却至室温后，分别用蒸馏水和乙醇 (C₂H₅OH) 冲洗，以除去体系中存在的杂质离子。在 70~80 的烘箱中干燥反应物，最后得到粉末状样品。

1.2 表 征

用日本 Rigaku 的 D/max-2550V 型 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 仪测定样品的晶体结构。用日本 JEOL 公司的 JEM-2010 透射电镜 (transmission electron microscope, TEM) 测定样品的形貌。用德国 Wissel 等加速驱动型 Mössbauer 谱 (Mössbauer spectroscopy, MS) 仪测定样品的 Mössbauer 谱，放射源为 ⁵⁷Co(Pd)，用 25 μm 厚的 α-Fe 箔进行速率定标，用最小二乘法进行拟合解谱。用美国 NEXUS 公司的 Nicolet 型 Fourier 变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 仪分析样品的 FTIR 谱，用 KBr 压片法，测定波数范围 400~4 000 cm⁻¹。用南京仪器厂的 LH-3 型振动样品磁强计 (vibrating sample magnetometer, VSM) 分析样品的磁性能，温度为室温，外加磁场的强度为 ±320 kA/m。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为不同反应温度下制备的纳米 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 粉体的 XRD 谱。由图 1 可以看出：200 反应 5 h

制备的纳米 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 粉体的 XRD 谱，2θ 值为 18.28°，30.08°，35.54°，43.08°，53.96°，56.91°，62.46° 和 73.78° 时的特征衍射峰，分别对应 NiZn 铁氧体的 (111) 晶面、(220) 晶面、(311) 晶面、(400) 晶面、(422) 晶面、(511) 晶面、(440) 晶面和 (620) 晶面的衍射峰。与 JCPDS 卡片 NO.8-234 的数据对照表明：包覆物为 NiZn 铁氧体，根据 Scherrer 公式

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

其中：D 为粒径；k=0.89；λ 为波长；β 为半高宽；θ 为衍射角。

由式(1)计算制备的 NiZn 铁氧体的粒径为 18.2 nm。2θ 值为 24.18°，33.12°，40.80°，49.36° 和 63.84° 对应 γ-Fe₂O₃ 的 (012) 晶面、(104) 晶面、(113) 晶面、(024) 晶面和 (300) 晶面，说明制备的 NiZn 铁氧体中含有 γ-Fe₂O₃ 杂相。

220 反应 5 h 制备的 NiZn 铁氧体的 XRD 谱中，NiZn 铁氧体中 γ-Fe₂O₃ 的衍射峰消失，只有单相 NiZn 铁氧体的特征衍射峰，并且结晶良好，说明升高温度有利于生成纯 NiZn 铁氧体。根据 Scherrer 公式计算的 NiZn 铁氧体晶体的粒径为 17.9 nm。

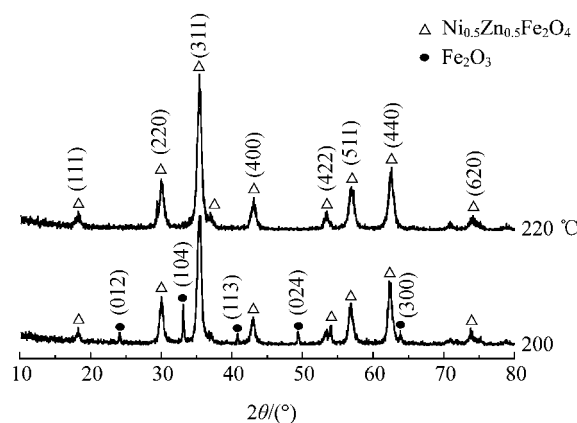


图 1 不同反应温度反应 5 h 制备的纳米 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 粉体的 XRD 谱

Fig.1 X-ray diffraction (XRD) patterns of nanosized nickel zinc ferrite (Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄) powder prepared at different temperatures for 5 h

2.2 TEM 分析

图 2 为 220 反应 5 h 制备的纳米 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 粉体的 TEM 照片。由图 2 可以看出：纳米 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 粒子呈球形，大小较均匀，粒径为 20 nm 左右，与 Scherrer 公式计算的结果一致。

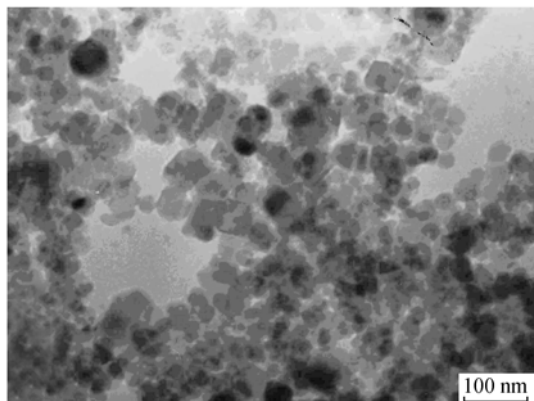


图 2 220 °C 水热反应 5 h 合成的纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体的 TEM 照片

Fig.2 Transmission electron microscope (TEM) photograph of nanosized $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powder synthesized at 220 °C for 5 h by the hydrothermal method

2.3 Mössbauer 谱分析

图 3 为 220 °C 反应 5 h 制备的纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体的室温 Mössbauer 谱。根据纳米粒子的结构特点和纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体的晶格特征，用 1 套双线谱和 2 套六线谱迭加拟合样品的实验 Mössbauer 谱，其中：双线谱分别对应于处于超顺磁性状态粒子的表面原子成分；六线谱对应处于铁磁性状态粒子内部晶格中铁原子的共振吸收。

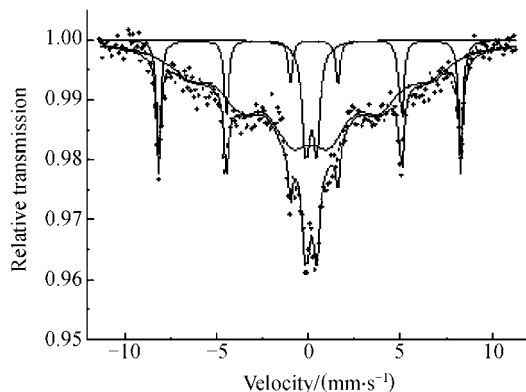


图 3 220 °C 水热反应 5 h 合成的纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体的 Mössbauer 谱

Fig.3 Mössbauer spectra of nanosized $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powder synthesized at 220 °C for 5 h by the hydrothermal method

表 1 为 Mössbauer 谱超精细拟合参数。表 1 数据表明：Fe 存在的价态为 3 价，六线谱为铁磁性物质表现出的特征谱，双线谱为超顺磁性的材料表现

出的特征谱。图 3 中六线谱的面积明显大于双线谱的面积，说明大部分粒子表现出铁磁性，少量纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粒子表现出超顺磁性。

表 1 纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体的 Mössbauer 谱数据
Table 1 Data of Mössbauer spectrum of nanosized $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powder

Sample	H/kOe	$I_s/(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$	$Q_s/(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$	Area
$\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, doublet		0.35	0.56	0.098
$\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, sextet 1	509.03	0.38	0.22	0.132
$\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, sextet 2	403.76	0.28	0.04	0.77

H —Hyperfine field; I_s —Isomer shift; Q_s —Quadrupole splitting

2.4 FTIR 分析

图 4 为 220 °C 反应 5 h 时制备的纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体的 FTIR 谱，由于存在吸附水分子，所以样品在 3440 cm^{-1} 和 1632 cm^{-1} 附近出现 H—O—H 的特征峰，由于少量吸附的水分子， 1384 cm^{-1} 处的特征峰对应反应物中残留的 NO_3^- 的反对称伸缩振动， 577 cm^{-1} 和 420 cm^{-1} 处出现 NiZn 铁氧体的特征峰。

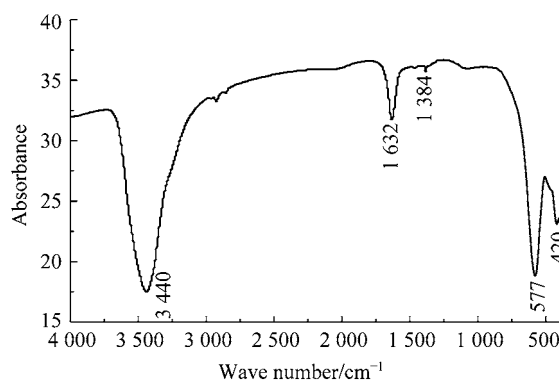


图 4 220 °C 水热反应 5 h 合成纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体的 FTIR 谱

Fig.4 Fourier transform infrared (FTIR) spectrum of nanosized $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powder synthesized at 220 °C for 5 h by the hydrothermal method

2.5 磁性能分析

图 5 为 220 °C 反应 5 h 制备的纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体的磁滞回线。从图 5 可以看出：纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体磁滞回线为闭合曲线。纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体的饱和磁化强度为 $38.14\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 。剩磁为 $17.32\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ ，矫顽力为 29275.29 A/m 。纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体是一种磁性能良好的材料。

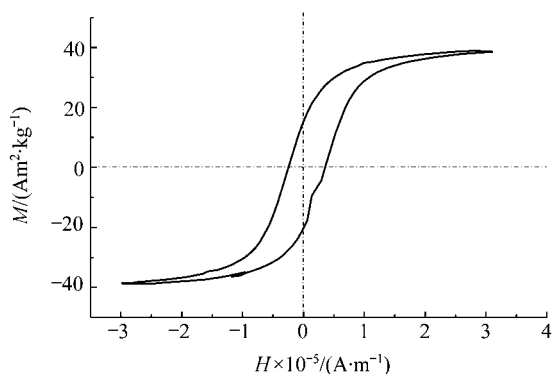


图 5 220 水热反应 5 h 合成的纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体的磁滞回线

Fig.5 Magnetization curve of nanosized $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powder synthesized at 220 for 5 h by the hydrothermal method

M—Magnetization; H—Coercivity

3 结 论

用水热法制备了球形、粒径均匀的纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体。水热温度为 200 制备的纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体中存在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相，水热温度提高到 220 时， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相消失，得到单相 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体且结晶很好。大部分纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体粒子表现出铁磁性；少量的表现出超顺磁性。纳米 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体饱和和磁化强度为 $38.14 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ ，剩磁为 $17.32 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ ，矫顽力为 29275.29 A/m ，具有很好的磁性能。

参考文献：

[1] WU K H, HUANG W C, WANG G P, *et al.* Effect of pH on the magnetic and dielectric properties of SiO_2/NiZn ferrite nanocomposites [J]. *Mater Res Bull*, 2005, 40: 1 822–1 831.

[2] COSTA A C F M, TORTELLA E, MORELLI M R, *et al.* Synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni–Zn ferrites [J]. *J Magn Magn Mater*, 2003, 256: 174–182.

[3] BID S, PRADHAN S K. Characterization of crystalline structure of ball-milled nano-Ni–Zn-ferrite by Rietveld method [J]. *Mater Chem Phys*, 2004, 84: 291–301.

[4] 曾明锋, 王为民, 傅正义. 自蔓延高温合成软磁 Ni–Zn 铁氧体的研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2004, 26(9): 4–6.

ZENG Mingfeng, WANG Weiming, FU Zhengyi. *J Wuhan Univ Technol*

(in Chinese). 2004, 26(9): 4–6.

[5] YU L M, ZHANG J C, LIU Y S, *et al.* Fabrication, structure and magnetic properties of nanocrystalline NiZn-ferrite by high-energy milling [J]. *J Magn Magn Mater*, 2005, 288: 54–59.

[6] VERMA A, GOEL T C, MENDIRATTA R G, *et al.* Magnetic properties of nickel–zinc ferrites prepared by the citrate precursor method [J]. *J Magn Magn Mater*, 2000, 208: 13–19.

[7] 朱伟长, 阎 勇, 丁 飞. 复合镍铁氧体纳米粉体材料的制备实验[J]. *过程工程学报*, 2002, 6(2): 512–514.

ZHU Weichang, YAN Yong, DING Fei. *Chin J Proc Eng* (in Chinese), 2002, 6(2): 512–514.

[8] 郁黎明, 张金仓, 徐振佩, 等. 高能球磨法合成纳米晶 NiZn 铁氧体的结构和磁性[J]. *功能材料*, 2004, 35(6): 689–692.

YU Liming, ZHANG Jincang, XU Zhenpei, *et al.* *Funct Mater* (in Chinese), 2004, 35(6): 689–692.

[9] 任晓燕, 徐振佩, 何正明. 用机械合金化方法制备纳米晶 Ni–Zn 铁氧体[J]. *材料研究学报*, 2004, 3(18): 315–319.

REN Xiaoyan, XU Zhenpei, HE Zhengming. *Chin J Mater Res* (in Chinese), 2004, 3(18): 315–319.

[10] ELSA E, SILEOA R R, SILVIA E J. Nickel zinc ferrites prepared by the citrate precursor method [J]. *Physica B*, 2002, 320: 257–260.

[11] 王 丽, 周庆国, 李发伸. 纳米晶 NiZn 铁氧体的结构[J]. *磁性材料及器件*, 2000, 31(3): 6–9.

WANG Li, ZHOU Qingguo, LI Fashen. *Magn Mater Devices* (in Chinese), 2000, 31(3): 6–9.

[12] SRINIVASAN T T, RAVINDRANATHAN P, CROSS L E, *et al.* Studies on high-density nickel zinc ferrite and its magnetic properties using novel hydrazine precursors [J]. *J Appl Phys*, 1988, 63(8): 3 789–3 791.

[13] 孙 杰, 刘建华, 李松梅. 尖晶石型 $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米晶体的制备及电磁性能研究[J]. *无机材料学报*, 2005, 20(5): 1 077–1 082.

SUN Jie, LIU Jianhua, LI Songmei. *J Inorg Mater* (in Chinese), 2005, 20(5): 1 077–1 082.

[14] 李 春, 何良惠, 李升章. 镍锌铁氧体粉体合成新方法[J]. *四川有色金属*, 2000, 2: 49–52.

LI Chun, HE Lianghui, LI Shengzhang. *Sichuan Nonferrous Met* (in Chinese), 2000, 2: 49–52.

[15] VALENZUELA R, IRVINE J T S. Domain wall relaxation frequency and magnetocrystalline anisotropy constant in NiZn ferrites [J]. *J Magn Magn Mater*, 1996, 160: 386–387.

[16] DOOLING T A, COOK D C. Phase changes in plasma-sprayed zinc–nickel ferrite [J]. *J Appl Phys*, 1991, 69(8): 5 355–5 357.

[17] 韩 冰, 杨桂琴, 严乐美, 等. 纳米尖晶石型 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的水热合成及磁性分析[J]. *化学世界*, 2004, 12: 623–626.

HAN Bing, YANG Guiqin, YAN Leimei, *et al.* *Chem World* (in Chinese), 2004, 12: 623–626.

[18] 阳征会, 龚竹青, 李宏煦, 等. Ni–Zn 铁氧体粉体的水热法制备与磁性研究[J]. *矿冶工程*, 2006, 26(4): 39–42.

YANG Zhenghui, GONG Zhuqing, LI Hongxu, *et al.* *Min Metall Eng* (in Chinese), 2006, 26(4): 39–42.