

六角晶系 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体纳米材料的表面修饰与磁性能汪忠柱¹, 孙涛², 吕庆荣¹

(1. 安徽大学 安徽省信息材料与器件重点实验室, 安徽合肥 230039;

2. 安徽大学 化学化工学院, 安徽合肥 230039)

摘要: 用溶胶-凝胶自蔓延燃烧法在 700℃ 退火制备了六角晶系 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体纳米材料, 并采用原位合成的方法在其表面修饰了一定量的导电聚苯胺 (PANI)。借助 FTIR、XRD、TEM 和 VSM 等分析手段表征了样品的形貌、结构及磁性能。结果表明, 当修饰质量比为 10%、30% 时, 饱和磁化强度 (M_s) 从未修饰的 36.4 Am^2/kg 分别下降至 31.3 Am^2/kg 和 18 Am^2/kg , 而矫顽力 (H_c) 由未修饰的 44 kA/m 分别增大至 55.7 kA/m 和 62.8 kA/m。同时, 剩磁比 (M_r/M_s) 均在 0.6 左右。另外, 对聚苯胺修饰前后钡铁氧体磁性能的变化以及与磁性能有关的纳米尺寸效应进行了分析讨论。

关键词: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体; 聚苯胺; 表面修饰; 超顺磁性中图分类号: TM277⁺.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-3830(2007)04-0034-03

Magnetic Property and Surface Modification of Hexaferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ Nanocrystalline

WANG Zhong-zhu¹, SUN Tao², LV Qing-rong¹

1. Anhui key Laboratory of Information Materials and Devices, Anhui University, Hefei 230039, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230039, China

Abstract: Hexaferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanocrystalline was prepared by sol-gel auto-combustion followed by subsequent annealing at 700℃, and was modified in-situ on the surface of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nano-crystalline particles with a small amount of conductive polyaniline (PANI). The morphology, microstructure and magnetic property were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and vibrating sample magnetometer (VSM), respectively. When modifying on the surface of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nano-particles with PANI of 10 wt% and 30 wt%, respectively, the M_s decreases from 36.4 $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ to 31.3 $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ and 18 $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, whereas, the H_c increases from 44.1 kA/m to 55.7 kA/m and 62.8 kA/m, respectively, and the value of M_r/M_s for all samples is around 0.6. Additionally, the effect of nanometer size related to magnetic properties and the variation of magnetic properties after PANI modification were also discussed.

Key words: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrite; polyaniline; surface modification; super paramagnetism

1 引言

六角晶系 M 型铁氧体由于其优异的磁晶各向异性、高饱和磁化强度、稳定的化学性能和温度特性以及耐磨抗氧化等特点已成为一类非常重要的电子功能材料, 在磁存储、微波器件以及微波吸收材料等领域具有广泛的应用价值^[1-4]。目前的研究

主要集中在通过不同金属离子掺杂调节其矫顽力、饱和磁化强度以及磁晶各向异性场, 以满足不同应用的需要^[5,6]。但是金属离子掺杂面临在制备过程中产物中的掺杂量如何精确控制以及往往需要在高温下退火才能生成单相的 M 型铁氧体等问题。

近年来, 用导电聚合物对磁性材料进行包覆和表面修饰研究已有报道, 由于磁性粒子和导电聚合物之间的表面和晶界作用, 往往会引起磁导率、矫顽力以及磁晶各向异性的改变。用导电聚合物修饰的磁性材料因兼具导电聚合物和磁性材料各自的优点, 同时又赋予了不同于单一组分的许多优异电

收稿日期: 2006-08-25 修回日期: 2006-11-26

基金项目: 安徽省教育厅自然科学基金资助项目(KJ2007B033)

作者通信: E-mail: wangzhongzhu@sohu.com

磁特性, 引起了极大地关注^[7], 如聚苯胺包覆的 γ - Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 各种纳米结构的复合材料得到了深入研究^[8,9]。但是, 对六角晶系 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 复相磁粉的表面进行修饰和磁性能的研究却鲜有报道。

我们已利用溶胶-凝胶法制备了六角晶系钡铁氧体超细粒子, 系统地研究了不同温度退火的结构相变规律, 实验发现退火温度低于 500°C 为软磁相 γ - Fe_2O_3 , 550°C 开始出现反铁磁性 BaFe_2O_4 相, 当温度为 650°C 时开始形成磁铅石相 (M 相)。一般在 850°C 以上均得到单一的 M 相^[10,11]。本研究用溶胶-凝胶自蔓延燃烧法在 700°C 退火制备 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体超细粒子, 并采用原位聚合的方法在其表面修饰一定量的聚苯胺。探讨聚苯胺修饰前后磁性能的变化, 以及与 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ -PANI 纳米复合材料的微结构、尺寸效应以及晶界效应的内在关系。

2 实验方法

2.1 材料制备

将硝酸钡 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (均为分析纯) 按一定的化学当量溶于 600mL 的去离子水中, 再加入适量的柠檬酸和乙二醇, 在 60°C 的水浴中加热并用玻璃棒不断搅拌直至完全溶解。再向溶液中加入适量的浓氨水, 调节其 pH 值在 7 左右, 将所得到的溶胶倒入铝盒中加热到 130°C 左右, 使水分蒸发后得到干凝胶。然后在其某一处引燃, 凝胶开始自蔓延燃烧, 这样便得到了红褐色的蓬松粉末, 在 700°C 下退火 2h。

称取苯胺 (分析纯, 减压蒸馏) 2.0 g 和 0.2 g 盐酸溶于 60 mL 的去离子水中, 将均匀分散 (超声分散) 的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体粒子 0.67g 和 20g, 分别溶于苯胺盐酸溶液中。机械搅拌 0.5h 后, 将 2.0g 过硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (氧化剂) 溶于 20 mL 水中, 以 1mL/min 的速率加入上述混合溶液中, 添加完毕后, 在冰水浴中继续机械搅拌 10h 后, 过滤清洗并真空干燥 24h 后, 便得到了蓬松状的聚苯胺修饰的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体复合材料。

2.2 材料的性能测试

用 MacScience MAXP18AHF 型 X 射线衍射 (XRD) 仪 (衍射靶 Cu、靶压为 35kV、靶电流 20mA, 测角仪的精度为 0.01°) 分析样品的相成分并根据谢乐公式计算其晶粒大小。将粉末样品置于去离子水中超声振动 30min 后用 JEOL 100CX

型透射电镜 (TEM) 观测样品的形貌。用 Nicolet 200SXV 型红外谱仪表征红外谱。用日本 RIKEN DENSHI 公司的 BHV-55 型振动样品磁强计 (VSM) 测试粉料的磁滞回线。

3 结果与讨论

3.1 微结构、相组成与晶粒尺寸

图 1a 为未修饰的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体样品的透射电镜照片, 可看出粒子的形貌为片状的团聚体, 由大量片状颗粒以及少量的棒状颗粒组成。由于颗粒之间的磁偶极子相互作用, 在退火过程中, 形成了较大的团聚体。颗粒的平均长、宽分别在 250nm、780nm 左右。图 1b 为 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ -30wt% PANI 样品的透射电镜照片。黑色部分为 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体粒子, 在铁氧体粒子之间包覆了浅色的聚苯胺基质。另外, 还看到一些黑色的铁氧体粒子镶嵌在聚苯胺中。与图 1a 比较, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体粒子形状基本相同, 但是颗粒变得细小、均匀一些, 颗粒的平均尺寸在 60 nm 左右。说明铁氧体纳米颗粒在聚苯胺的原位聚合过程中, 高分子基质将铁氧体纳米颗粒包覆, 阻止它形成大的团聚体, 有助于纳米粒子的分散和稳定。

图 2 为 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体以及经过修饰的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ -30 wt% PANI 复合材料的 XRD 谱。可以

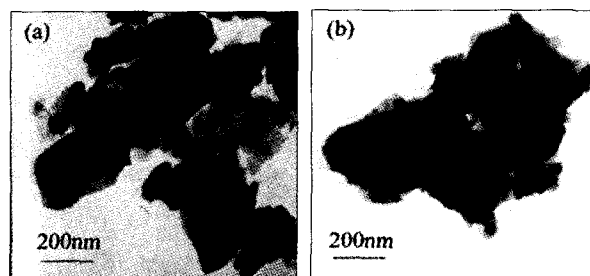


图 1 样品的 TEM 照片: (a) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、(b) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ -30 %PANI

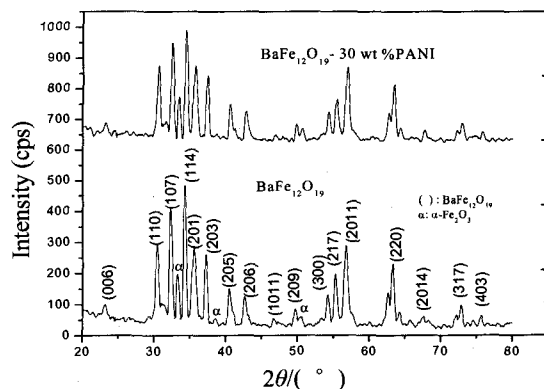


图 2 纯 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体和 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ -30wt% PANI 的 XRD 谱

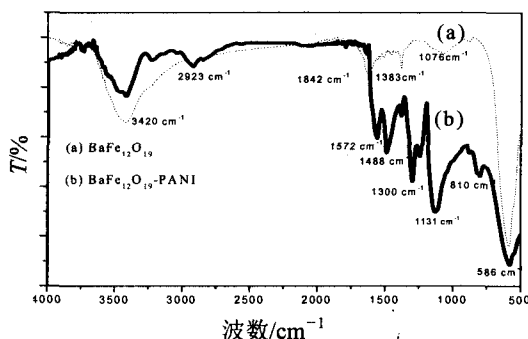


图 3 样品 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (a)、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ -30% PANI(b)的红外谱图

发现, 纯 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 样品虽然大部分峰为 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的特征峰, 但还有少量的过渡相 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 生成。另外, 被 PANI 表面修饰后的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ -30wt% PANI 复合材料的 XRD 谱峰的位置也基本不变。由于 PANI 是以非晶态形式存在于复合材料中, 因此, 钡铁氧体材料被 PANI 修饰后不改变晶相。由谢乐公式计算得到两个样品的晶粒尺寸均在 25 nm 左右, 小于 TEM 观测值, 表明晶粒之间是有磁相互作用的, 这种磁相互作用使晶粒聚集在一起。

图 3 为 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体和经过 PANI 修饰的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ -30wt% PANI 样品的 FTIR 谱。未修饰样品的谱线在 3420cm^{-1} 、 1642cm^{-1} 、 1383cm^{-1} 、 1076cm^{-1} 、 586cm^{-1} 处出现吸收峰。修饰材料样品谱线中, 除出现了 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体所有吸收峰外, 还分别在 1572cm^{-1} 、 1488cm^{-1} 、 1300cm^{-1} 、 1131cm^{-1} 、 810cm^{-1} 处出现较强的聚苯胺的特征吸收峰, 分别对应苯式结构的 N-Q-N 骨架振动、N-B-N 的骨架振动、苯醌的 C-N 伸缩振动、联苯的 C-H 伸缩振动、醌式结构 $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ 模式振动^[12]。表明了 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体表面确实被修饰了一定质量的 PANI。另外, 根据文献[13], 对于纯的 PANI, 一般在 1585cm^{-1} 、 1495cm^{-1} 、 1309cm^{-1} 、 1164cm^{-1} 、 829cm^{-1} 处出现特征吸收峰, 然而, 在 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体表面进行原位复合过程中, 与纯的 PANI 相比, 各个吸收峰均向低波数方向发生数量不等的位移。在其他的磁性氧化物掺杂的聚苯胺复合材料中也能观察到类似的现象^[8,9], 表明 PANI 和 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 之间可能存在着相互作用。

3.2 样品的磁性能

图 4 和表 1 分别给出了 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体以及经过 PANI 表面修饰的样品在室温下的磁滞回线和磁性能。从未修饰样品(a)和修饰 10wt% PANI 样品(b)、修饰 30 wt% PANI 样品(c)的磁滞回线可以看

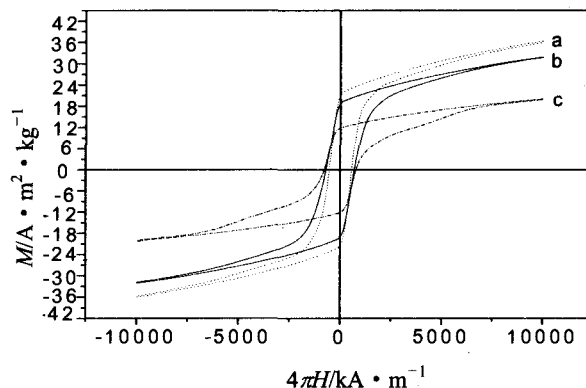


图 4 样品的磁滞回线: (a) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, (b) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ -10wt% PANI, (c) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ -30wt% PANI

表 1 样品的磁性能

样品	$M_s / \text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$	M_r / M_s	$H_c / \text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	36.4	0.59	44
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ -10% PANI	31.3	0.58	55.7
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ -30% PANI	18	0.6	62.8

出, 在 1T 磁场下回线没有磁饱和迹象并向上翘起, 这表明三个样品均存在超顺磁性。表明样品中存在着直径小于临界尺寸的纳米粒子, 它们具有超顺磁性。由于 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体样品是在 700°C 时退火制备的, 平均晶粒尺寸为 25nm, 完全可以推测还存在着尺寸小于临界尺寸的纳米粒子, 另外可以从图 1 的 TEM 照片得到证实。

在 700°C 退火的铁氧体纳米粒子的饱和磁化强度 M_s 为 $36.4\text{Am}^2/\text{kg}$, 然而, 传统的单相 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 块体材料的饱和磁化强度可以达到 $72\text{Am}^2/\text{kg}$ 。这种由于超顺磁性导致饱和磁化强度小于大块材料的现象在众多纳米材料中都已有所报道^[14]。另外, 从 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体样品的 H_c 值 (44 kA/m) 远小于大块样品的 H_c 值也可以看出超顺磁性的存在。同时, 对六角晶系钡铁氧体而言, 形状各向异性也是影响其矫顽力的一个重要因素。对于磁晶各向异性很大的单晶钡铁氧体, 其六角片状晶粒具有较高的形状各向异性, 然而, 我们制备的样品为一些不规则的片状 (图 1), 因此, 由形状各向异性决定的矫顽力变小。

当 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体的表面分别包覆 10wt%、30wt% PANI 后, 饱和磁化强度 (M_s) 从 $36.4\text{Am}^2/\text{kg}$ 分别下降到 $31.3\text{Am}^2/\text{kg}$ 和 $18\text{Am}^2/\text{kg}$, 而矫顽力 (H_c) 却由 44 kA/m 分别增加到 55.7 kA/m 和 62.8 kA/m 。由于导电聚合物 PANI 为非磁性的, 对磁性粒子进行表

(下转 47 页)

4 结论

(1) 采用溶胶-凝胶技术可以在连续碳化硅纤维表面镀覆钡铁氧体材料,从而实现碳化硅纤维的电磁改性。

(2) 溶胶-凝胶工艺参数对碳化硅纤维表面钡铁氧体成膜特性的影响明显,反应温度为 80℃、pH=5、 $H_2O/[M^{2+}]=30\sim 35$ 时,可以得到适合涂敷碳化硅纤维的溶胶。

(3) 热处理条件显著影响钡铁氧体涂层连续碳化硅纤维的磁性能,当热处理温度为 900℃、走丝速度为 168s/m 时,可获得比饱和磁化强度为

$1A \cdot m^2/kg$ 的电磁改性碳化硅纤维。

参考文献:

- [1] 吴晓光. 车晔秋编译. 国外吸波材料[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1992.
- [2] 吴晓光, 车晔秋, 等. [J]. 隐身技术, 1995, (1):1.
- [3] 黄小忠. 磁性涂层连续结构-功能纤维的制备及其电磁理论[D]. 长沙: 国防科技大学, 2002.
- [4] 黄小忠, 冯春祥, 等. [J]. 新型炭材料, 1999, 14(4): 72.

作者简介: 黄小忠 (1968 -), 男, 湖南武冈市人, 博士, 副教授, 主要从事功能材料与功能结构纤维研究, 在该方向已申请 (授权) 发明专利 4 项。

(上接 36 页)

面修饰后, 实际上起到了稀释作用, 因此饱和磁化强度随着 PANI 含量增加而显著降低。然而, 铁氧体材料的矫顽力主要是一个结构敏感量, 比较图 1a 和 b 可知, 聚苯胺的包覆作用阻止了铁氧体纳米颗粒形成大的团聚体, 因此被聚苯胺修饰的铁氧体由于尺寸变小, 而引起矫顽力变大。然而, 也有研究认为^[15,16], PANI 与铁氧体表面存在着强相互作用, 使得金属纳米微粒表面磁矩淬灭, 表面磁各向异性增强, 表现在磁滞回线上就是矫顽力增大, 而饱和磁化强度下降。相似的观点也被其他人证实, 如邓建国等^[9,16]研究了核壳结构的 Fe_3O_4 -聚苯胺的相互作用机理, 表明 Fe 原子 3d 轨道的空轨道与聚苯胺中 N 原子的孤对电子形成了配位键, 这种配位键对磁性纳米粒子的磁性能具有重要影响。总之, 影响聚苯胺修饰的纳米微粒磁性的因素是错综复杂的, 许多问题需要进一步研究。

4 结论

(1) 用溶胶-凝胶自蔓延燃烧法制备六角晶系 $BaFe_{12}O_{19}$ 铁氧体纳米颗粒, 700℃退火的晶粒平均尺寸为 25 nm 左右, 基本生成磁铅石相晶体结构, 仅含少量的 $\alpha-Fe_2O_3$ 相。其 H_c 值 (44kA/m) 和 M_s 值 ($36.4A \cdot m^2/kg$) 都远小于大块样品的相应值, 磁滞回线呈现 “open loop” 特征, 是由于存在着直径小于临界尺寸的纳米粒子具有超顺磁性所致。

(2) 修饰 PANI 的样品, 其饱和磁化强度 (M_s) 随着 PANI 量增加而变小, 而矫顽力 (H_c) 却随着

PANI 量增加而变大, 修饰前后磁性能变化主要由于聚苯胺起到稀释效应和表面效应所致。

参考文献:

- [1] Chen D H, et al. [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 235: 9-14.
- [2] Manisha V, et al. [J]. J Magn Magn Mater, 1999, 195: 256-260.
- [3] Ghasemi A, et al. [J]. J Magn Magn Mater, 2006, 302: 429-435.
- [4] Zhong W, et al. [J]. J Magn Magn Mater, 1997, 168: 196-202.
- [5] Wu L Z, et al. [J]. J Magn Magn Mater, 2005, 285: 233-239.
- [6] Pignard S, et al. [J]. J Magn Magn Mater, 2003, 260: 437-446.
- [7] Nathani H, et al. [J]. Mater Sci Eng B, 2004, 113: 228-235.
- [8] Zhang Z M, et al. [J]. Synthetic Metals, 2003, 132: 205-212.
- [9] Deng J, et al. [J]. Polymer, 2002, 43: 2179-2184.
- [10] Fang Q, et al. [J]. J Magn Magn Mater, 2005, 294: 281-286.
- [11] 方以坤, 等. [J]. 功能材料, 2001, 32: 370-371.
- [12] 苏静, 等. [J]. 2002, 15: 122-126.
- [13] Hasik M, et al. [J]. Journal of Molecular Structure, 2001, 596: 89-99.
- [14] Singhal S, et al. [J]. J Magn Magn Mater, 2005, 285: 193-198.
- [15] Kazantseva N E, et al. [J]. J Magn Magn Mater, 2004, 269: 30-37.
- [16] 邓建国, 等. [J]. 高分子学报, 2003, 3: 393-397.

作者简介: 汪忠柱 (1977 -), 安徽潜山人。讲师, 安徽大学电磁场与微波方向在读博士研究生, 主要研究方向: 磁性吸波材料、光子晶体。