

低温固相法制备 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉体

张光辉^{1,2}, 龙光明¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料, 用低温固相反应制备出相应的复合草酸盐前驱体, 将前驱物煅烧热处理, 得到黑色锶铁氧体粉末 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, 用 X 射线粉末衍射、震动样品磁量计对产物的组成和有关性质进行了表征。

关键词: 低温固相法; 锶铁氧体; 磁性材料

中图分类号: TM277 文献标识码: A 文章编号: 1008—858X(2008)02—0050—04

铁氧体材料广泛应用于永磁电机、磁选设备、磁纪录、以及微波等领域^[1], 目前制备铁氧体采用较多的方法有陶瓷法^[2]、化学共沉淀法^[3]、溶胶—凝胶法^[4]、水热法^[5]、玻璃晶化法^[6]等。最近几年出现了更简单、方便的一种制备材料粉体的新方法——低温固相法。此法具有高选择性、污染小、能耗低等特点^[7]。目前用此法已经制备了 ZnFe_2O_4 等尖晶石型化合物^[8], 但未见用于制备 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的报道。本文采用低温固相法制备了 Fe^{3+} 、 Sr^{2+} 的草酸盐前驱物, 进而热处理得到更复杂的磁铅石结构的 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉体, 产物用 XRD、VSM 进行了表征。

1 实验部分

1.1 样品的制备

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 天津市化学试剂三厂); $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 天津市化学试剂三厂); $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 上海建信化工有限公司试剂厂)。按 $n(\text{Sr}) : n(\text{Fe}) = 1 : 12$, 草酸主要为 $[n(\text{Sr}) + n(\text{Fe})]$ 化学计量比的 2 倍, 在行星式球磨机中球磨混合 1 h, 在 900 °C 至

1 200 °C 空气中分解煅烧, 保温 2 h, 随炉冷却, 制得不同温度下的样品。按 $n(\text{Sr}) : n(\text{Fe}) = 1 : 12, 1 : 11.5, 1 : 11, 1 : 10.5, 1 : 10$, 草酸主要为 $[n(\text{Sr}) + n(\text{Fe})]$ 化学计量比的 2 倍, 在行星式球磨机中球磨混合 1 h, 900 °C 空气中分解煅烧, 保温 2 h, 随炉冷却, 将得到的产物用蒸馏水洗涤至无 Cl^- 存在, 再将洗涤好的产物在烘箱中于 105 °C 干燥至恒重, 得到不同锶铁比的锶铁氧体粉末样品。

1.2 TG—DTA 测试

采用 TG—DTA92 对前驱物进行综合热分析, 以 N_2 为载气, Al_2O_3 为参比, 温度范围为 0 °C 至 1 100 °C, 升温速率 10.0 °C/min。

1.3 XRD 测试

采用 D/MAX—3B 型 X 射线衍射仪 (日本理学电机公司) 分析样品的物相组成。X 射线源采用 $\text{Cu-K}\alpha$ 靶, 波长 0.150 4 nm, 管压 40 kV, 步长 0.0167°。

1.4 VSM 测试

样品比饱和磁化率和矫顽力由磁滞回线

收稿日期: 2008—03—27

基金项目: 青海省科技厅资助项目 (2006—G—125)

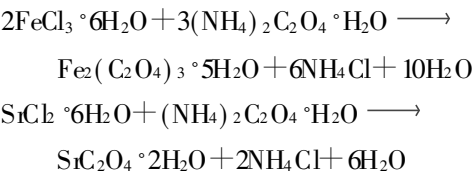
作者简介: 张光辉 (1981—), 男, 硕士研究生, 主要从事无机材料研究。

(VSM, 美国 Lake Shore-7304) 确定, 最大场强 960 kA/m。

2 结果与讨论

2.1 低温固相反应

在室温条件下, 把 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混匀后, 球磨机中进行匀速研磨。在研磨过程中各反应物释放出结晶水, 致使反应体系逐步变成稠状呈湿固相, 最后体系呈黄绿色。此时在反应体系中发生的反应可能有:



2.2 复合草酸盐的 TG-DTA 分析

图 1 是复合草酸盐前驱物的综合热分析结果。从图中可以看出从 19.1 °C~166.8 °C 是草酸盐前驱物失去吸附水的温度范围; 从 166.8 °C~350.2 °C 是两种草酸盐失去结晶水以及过量草酸铵和氯化铵的分解的温度范围; 350.2 °C 以上是失去结晶水的草酸盐分解生成 Fe_2O_3 , SrO 并放出 CO_2 且同时产生氧化物间的复合相变反应, 此后体系温度恒重。

2.3 煅烧温度对样品性能的影响

图 2 是复合草酸盐在不同温度下煅烧 2 h 后的 XRD 图谱, 从图中可以看出 800 °C 煅烧的样品中还是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 没有锶铁氧体相的出现。这说明在 800 °C 下还不能生成 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 可能是由于 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 包裹而没有和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应。在 900 °C 煅烧的样品中除了 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 外, 仍有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的存在。1 000 °C 煅烧的样品中出现了新相 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, 这一新相是制备锶铁氧体的文献中从未报道过的, 这一相有可能是以氯化锶为原料固相法制备 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的中间相。1 200 °C 煅烧的样品中只有 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 存在。

由此可以看出与传统的陶瓷法相比, 低温固相法可以以较低的温度制备得到 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉体。

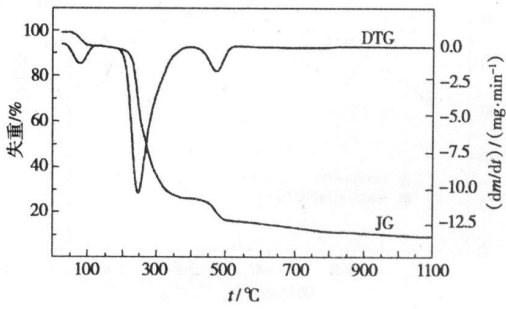
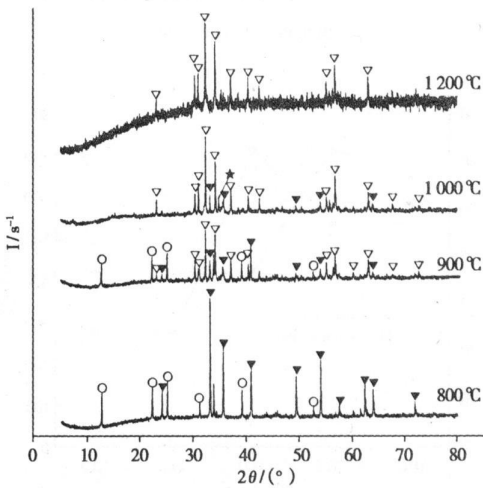


图 1 草酸盐前驱物的 IG-DIA 图

Fig. 1 TG-DTA curves of the precursor



▽— $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, ★— $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, ▼— $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,
○— $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

图 2 不同温度下煅烧 2 h 后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns for the powders after calcination for 2h at various temperature

2.4 不同煅烧温度对样品磁性能的影响

图 3 是 $n(\text{Sr}) : n(\text{Fe}) = 1 : 12$ 时在不同温度煅烧 2 h 产物的比饱和磁化强度和矫顽力的变化曲线。由图中可以看出, 随着煅烧温度的升高, 比饱和磁化强度升高, 矫顽力下降后又开始升高, 这主要是由于样品中锶铁氧体相含量增多的缘故。当煅烧温度超过 1 200 °C 时比饱和磁化强度降低, 矫顽力也迅速降低, 这主要是由于煅烧温度过高时晶粒尺寸超过单畴粒子临界尺寸, 取向度也降低, 使磁性性能均降低。

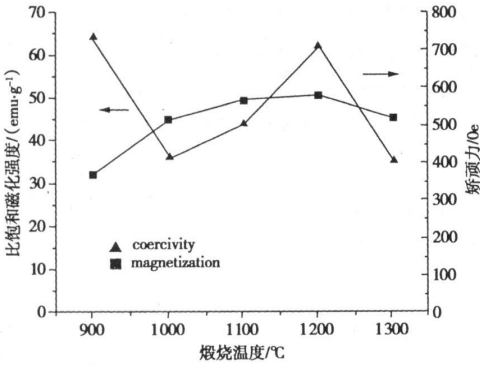


图 3 煅烧温度与比饱和磁化强度和矫顽力的关系
Fig. 3 The saturation magnetization and coercivity of the $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ powders obtained from the low temperature solid state reaction as a function of the calcination temperature

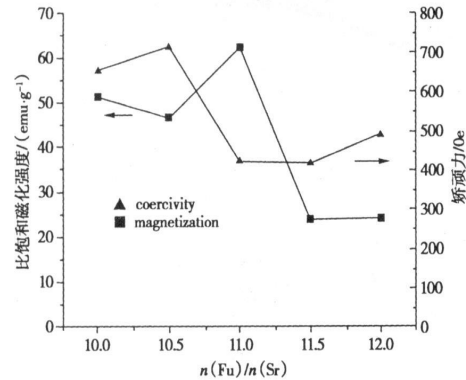


图 4 900 °C煅烧不同锶铁比前驱物产物的比饱和磁化率和矫顽力
Fig. 4 The saturation magnetization and coercivity of the $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ powders obtained from the low temperature solid state reaction as a function of the Fe/Sr mole ratio (calcination at 900 °C)

2.5 锶铁比对样品性能的影响

图 4 是在 900 °C下煅烧不同锶铁比前驱体产物的比饱和磁化强度和矫顽力的变化曲线。由图中可以看出,在 $n(\text{Sr}) : n(\text{Fe}) = 1 : 11$ 时,比

饱和磁化强度达到最大值,矫顽力在 $n(\text{Sr}) : n(\text{Fe}) = 1 : 10.5$ 时达到最大值。而在锶铁摩尔比为 1 : 11.5 和 1 : 12 时,比饱和磁化强度和矫顽力都较低,这可能是由于锶含量减少的缘故。

3 结 论

采用低温固相法合成草酸盐前驱物,经过热分解煅烧能够得到复合氧化物 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$,该工艺过程简单,制样时间短,是一种有价值的合成复合氧化物 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的方法。

参考文献:

[1] 张密林,辛艳凤,周铭. 高性能 $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ 超微粉的合成与表征[J]. 硅酸盐通报, 1997(4): 18— 22

[2] 刘先松,钟伟,等. 稀土 La^{3+} 取代对 M 型锶铁氧体的结构和磁性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 31(5): 385— 388

[3] M M Hessian, M M Rashad, K El-Barawy. Controlling the composition and magnetic properties of strontium hexaferites synthesized by co-precipitation method[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008, 320(3— 4): 336— 343.

[4] L A Garía-Cerda, O S Rodríguez-Fernández, P J Reséndiz-Hernández. Study of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ synthesized by the sol-gel method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 369(1— 2): 182— 184.

[5] X S Liu, W Zhong, et al. Influences of La^{3+} substitution on the structure and magnetic properties of M—type strontium ferrites [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2002, 238 (2— 3): 207— 214.

[6] Oda K, Yoshio T, Oka K O, F Kanamau. Magnetic properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles prepared by the glass-ceramic method [J]. Journal of Materials Science Letters, 1984, 3(11): 107— 109.

[7] 杨彧,贾殿赠,忻新泉,等. 低温固相反应制备无机纳米材料的方法[J]. 无机化学学报, 2004, 20(8): 881— 888

[8] 吁霁,庄稼,迟燕华,徐铭旌. 纳米 ZnFe_2O_4 的低温固相合成及其电磁损耗特性[J]. 材料科学与工程, 2004, 22 (1): 110— 112

Synthesis of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Particles by Low-temperature Solid State Method

ZHANG Guang-hui^{1,2}, LONG Guang-ming¹

(1 *Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;*

2 *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)*

Abstract: The reaction precursors were synthesized by low temperature solid state method using $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as the raw materials. The black strontium ferrites particles were obtained by calcination of precursors. The composition phase, properties of the products were studied by TG-DTA, XRD and VSM.

Key words: Low-temperature solid state method; Strontium ferrite; Magnetic materials

(上接 59 页)

[48] 杨吉民, 姚燕, 张爱芸, 等. 298.15 K 下 $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ 体系热力学性质的等压研究[J]. 盐湖研究, 2004, 12(3): 31-38.

[49] 杨吉民, 姚燕, 张爱芸, 等. 273.15 K 下 $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ 体系热力学性质的等压研究[J]. 盐湖研究, 2005, 13(1): 19-24.

[50] 杨吉民, 姚燕, 张爱芸, 等. $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ 体系在 298.15 K 下热力学性质的等压研究(J). 高等学校化学学报, 2006, 24(4): 735-738.

[51] 元文萍, 姚燕, 宋彭生. 298.15 K 下 $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ 体系热力学性质的等压研究[J]. 盐湖研究, 2005, 13(4): 29-34.

Thermodynamics of Aqueous Solutions Containing Borates

ZHANG Ai-yun¹, YAO Yan²

(1. *Henan Polytechnic University, Jiaozuo, 454000, China;*

2. *Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China)*

Abstract: The salt lakes on the Qinghai-Xizang plateau of China are famous for their high concentration of boron and lithium in brines. The solution properties of the salt lake brine system are obviously important for comprehensive utilization of brine and for investigation of the formation and evolution of Li, B-bearing salt lakes. This paper gives an overview of the studies on thermochemistry, thermodynamics and model for systems containing borates. The development orientation has been advised.

Key words: Aqueous solutions containing borates; Thermodynamics and model; Thermochemistry