

纳米 CoFe_2O_4 的制备中前驱体热分解过程研究

肖利, 王春雄, 刘建华, 黄威

(湖南工业大学 冶金工程学院, 湖南 株洲 412008)

摘要: 采用溶胶-凝胶法, 制备出具有尖晶石结构的纳米钴铁氧化物。采用 TG/DTG 方法研究前驱体热分解反应过程, 结果表明钴铁氧化物的各个热分解阶段的活化能各不相同。采用 XRD 和 IR 分析不同灼烧温度对前驱体物相组成的影响。产品经激光粒度仪和 TEM 分析, 表明产物为平均粒径 100 nm 以内的纳米微粒; 产物经振动样品磁强计测定, 表明该产品矫顽力及比饱和磁化强度分别为 $78 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $72 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

关键词: 纳米粉末; 热分解过程; 钴铁氧化物

中图分类号: O614.81

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2010)04-0001-04

Study on Thermo-Decomposition Process of the Precursor in the Preparation of Nano CoFe_2O_4

Xiao Li, Wang Chunxiong, Liu Jianhua, Huang Wei

(School of Metallurgical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China)

Abstract: Nano cobalt ferrite oxide powders were prepared by sol-gel method. TG/DTG were applied to investigate thermo-decomposition process of the precursor and the results showed that nano cobalt ferrite oxide had different activation energy in every thermo-decomposition stage. XRD and IR were used to analyze the effect of different calcination temperature on phase composition of the precursor. By the analysis of laser granulometer and TEM, the products showed to be nanoparticles of average size within 100 nm. Determined by vibration sample magnetometer, the products' coercive force and saturation magnetization were $78 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ and $72 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively.

Keywords: nanometer particle; thermo-decomposition process; CoFe_2O_4

钴铁氧化物磁性微粉具有独特的物理、化学特性, 催化特性与磁特性^[1-3]。如矫顽力和电阻率可达到比磁性合金高几十倍的水平, 高频磁导率较高, 单元铁氧化物在室温下的磁晶各向异性常数高达约 $2.7 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$, 在可见光区有较大的磁光偏转角, 化学性能稳定且耐腐蚀、耐磨^[4-5], 因而可以将其粉体粒径与直流磁化参数调节到合适的范围用作磁记录介质^[6], 以保证在足够信噪比条件下不断提高记录密度^[7]。钴铁氧化物磁性微粉还可以作为一种重要的微波吸收剂使用, 这主要是因为微波频率 C 波段与 Ku 波段能保持较高的复数

磁导率。

目前钴铁氧化物磁性微粉合成方法主要有氧化物法^[8]、盐类分解法、化学共沉淀法^[9-10]、溶胶-凝胶法^[11-14]等。其中溶胶-凝胶法实验操作简单, 便于对材料进行离子掺杂以改善其性能, 具有前驱体分解和氧化物形成温度都很低, 反应物在合成过程中处于高度均匀分散状态, 可获得纳米级的粉体等优点, 在实现产业化方面有较强的竞争优势。本研究选用溶胶-凝胶法及其后续处理手段制备物相组成均匀的纳米级钴铁氧化物磁性微粉, 着重研究前驱体热处理温度与物相组成、粒

收稿日期: 2010-03-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50874119), 湖南工业大学大学生研究性学习和创新性实验计划基金资助项目(湖工大教字[2009]20-49)

通信作者: 肖利(1973-), 女, 湖南湘潭人, 湖南工业大学副教授, 博士, 主要研究方向为材料物理化学,

E-mail: xiaoli_CSU@163.com

度大小和磁特性的关系。

1 实验部分

1.1 纳米 CoFe_2O_4 的制备

将 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 按一定摩尔比投料, 加入柠檬酸, 溶于少量水中磁力搅拌 1 h, 生成红色溶胶。再加入少量聚乙二醇, 用乙醇稀释至总金属离子浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 继续磁力搅拌 2 h, 超声 0.5 h, 使体系充分均匀。

1.2 分析与测定

采用梅特勒-托利多 TGA/SDTA 热重分析仪对比分析热分解反应过程, 用 AVATAR360 (Nicolet) 红外光谱仪分析掺杂微粉结构, 用 SIEMENS-D-500X 射线衍射仪分析钴铁氧体微粉物相及粒度, 用 VBH-55 型震动样品磁强计测定比饱和磁化强度和矫顽力。采用 Mettler Toledo 公司热重分析仪对干凝胶进行热重分析, 采用 Siemens 公司 X 射线衍射仪分析产物的晶体结构, 采用 Ricoh 公司透射电镜研究产物的形貌, 采用南京大学仪器厂震动样品磁强计研究产物的磁性。343 K 下蒸发稀溶胶直至得到深褐色凝胶, 红外箱中烘干, 破碎后分别于 473 K, 523 K, 673 K 和 773 K 下灼烧 2 h, 进行 XRD 和 IR 分析; 在 773~923 K 范围内不同温度下焙烧样品, 并分别灼烧 1 h 和 2 h, 进行粒度分析; 对产物进行透射电镜分析和磁性分析。

2 结果及讨论

2.1 钴铁氧体前驱体热分解反应过程热重分析

干凝胶的热分解是个复杂的过程, 国内外对其研究报道较少, 但溶胶-凝胶法中钴铁氧体在热分解过程中的失重受其前驱体组分的影响, 热重曲线反应了前驱体的各个分解阶段, 是一个值得探索的方向。将红外干燥后的干凝胶以 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温, 在氧气气氛中进行热分析, 获得 TG/DTG 曲线, 如图 1 所示。

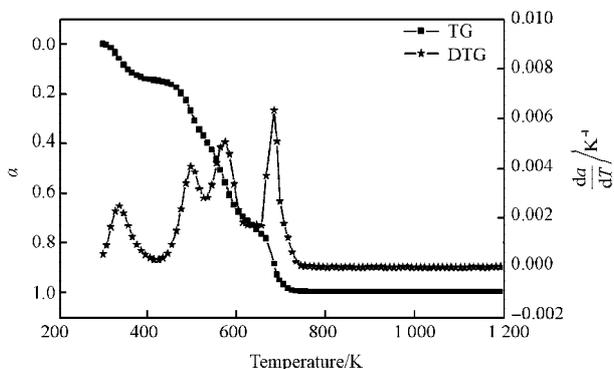


图 1 CoFe_2O_4 前驱体热分解 TD/DTG 曲线
Fig. 1 TG/DTG curve of thermo-decomposition of the precursor

从图 1 可见, DTG 曲线上有 4 个较明显的峰, 结合 TG 曲线上失重峰, 第一阶段失重为失去结晶水; 第二阶段的失重主要为游离的柠檬酸分解; 第三阶段对应较大的失重信号, 主要为与金属离子配位的柠檬酸盐分解; 第四阶段时, 柠檬酸盐分解完全, 并形成尖晶石晶体, TG 曲线趋于平坦。

固体热分解的反应动力学参数方程通常可用以下方程表示^[15]:

$$d\alpha/dt = k(T)f(\alpha) = A \exp(-E/RT)(1-\alpha)^n, \quad (1)$$

式中 $\alpha = (w_0 - w_t)/(w_0 - w_\infty)$, w_0 , w_t , w_∞ 分别代表反应初始、 t 时刻以及反应终了时样品的质量, n 为反应级数, 在单一升温速率下, 即 $\beta = dT/dt$, 则有

$$d\alpha/dT = (A/\beta) \exp(-E/RT)(1-\alpha)^n, \quad (2)$$

由式 (2) 可以得到:

$$\ln(d\alpha/dT) = \ln[(A/\beta)(1-\alpha)^n] - E/RT. \quad (3)$$

由式 (3) 知, $\ln(d\alpha/dT)$ 与 $1/T$ 成直线关系, 直线的斜率是 $-E/R$ 。根据实验所得的数据, 以 $1/T$ 为横坐标, 以 $\ln(d\alpha/dT)$ 的值为纵坐标作图, 由直线的斜率可以算出各个阶段的反应活化能。根据式 (3) 和直线斜率求出的 3 种前驱体各个阶段热分解活化能数据如表 1 所示。

表 1 前驱体热分解活化能

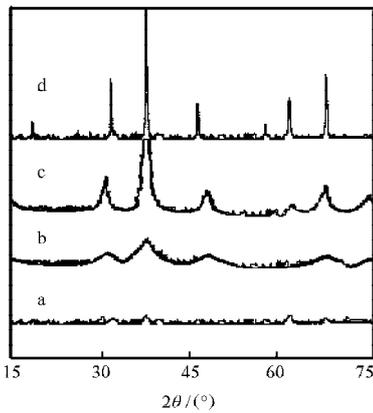
反应阶段	I	II	III	IV
活化能	29.97	66.03	38.84	9.56

钴铁氧体的各个热分解阶段的活化能各不相同, 表明各个热分解阶段分别是由若干个反应复合而成。

2.2 各热分解阶段产物 XRD 和 IR 分析

对在 473~773 K 范围内不同温度下焙烧的样品, 进行 XRD 和 IR 测试。图 2 为干凝胶在不同焙烧温度下的 XRD 谱图, 图 3 为干凝胶在不同焙烧温度下的 IR 谱图。图 2 所示结果表明, 473 K 下焙烧样品 XRD 谱图上无晶相衍射峰, 样品呈无定形结构。图 3 所示 IR 谱图显示在 1640 cm^{-1} 处有明显的吸收峰, 为 COO 羧基上 CO 羧基伸缩振动峰。这些结果表明 473 K 下焙烧的样品为未分解完全的柠檬酸盐。523 K 焙烧样品 XRD 谱图已有 CoFe_2O_4 尖晶石晶相衍射峰出现, 但其衍射峰弱且宽, 这种现象是由 CoFe_2O_4 细小晶粒、无序的晶间结构以及纳米晶体中的缺陷使点阵间距连续变化而引起的。在 IR 谱图上, 523 K 焙烧后 1640 cm^{-1} 处宽而强的峰变得较弱, 说明柠檬酸盐已开始分解。在 1380 cm^{-1} 和 580 cm^{-1} 处出现 2 个尖而强的吸收峰, 为 CoFe_2O_4 的特征振动, 表明 523 K 时 CoFe_2O_4 骨架已基本形成, 这

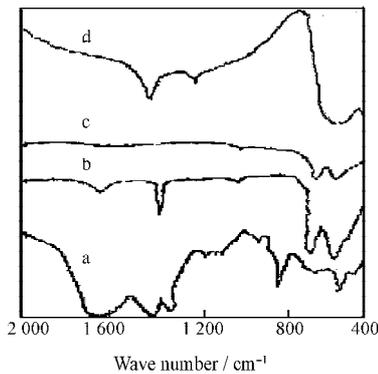
与 XRD 结果是相符的。随着焙烧温度继续升高, 样品的 X 射线衍射峰逐渐变窄变强, 相应的 IR 谱图低波数区的吸收峰区的 2 个特征峰也略有红移, 表明 CoFe_2O_4 晶形趋于完整, 晶粒长大。673 K 焙烧样品的 IR 谱图上 1640 cm^{-1} 峰消失, 说明柠檬酸盐已完全分解, 继续升高焙烧温度, CoFe_2O_4 粒径渐增, 到 773 K 时样品平均粒径约在 50 nm 左右。综上所述, 我们认为 CoFe_2O_4 超细粒子的形成过程为: 干凝胶在 473 K 先脱水, 523 K 左右柠檬酸盐初步分解, 在 523~673 K 分解完毕, 673 K 开始形成尖晶石结构的 CoFe_2O_4 超细粒子。随着焙烧温度进一步升高, 晶体颗粒逐渐长大, 至 773 K 时形成完整的尖晶石结构, 但没有发生明显烧结。



a—473 K; b—523 K; c—673 K; d—773 K

图2 前驱体在不同培烧温度下的 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectra of precursor at different temperatures



a—473 K; b—523 K; c—673 K; d—773 K

图3 前驱体在不同培烧温度下的 IR 谱

Fig. 3 IR spectra of precursor at different temperatures

2.3 前驱体的灼烧温度与时间对粒度的影响

将前驱体在不同温度下分别灼烧 1 h 和 2 h 制备样品, 并进行粒度分析。表 2 为前驱体灼烧温度和时间与粒度的关系。前驱体的灼烧温度和时间对粒度的影响较大。灼烧的温度过高, 灼烧时间过长都会使晶粒长大, 根据烧结理论, 随着烧结温度的提高, 晶粒长大, 当烧结进一步进行时, 产生的烧结应力会使得粉体中的微孔收缩而发生团聚, 导致 CoFe_2O_4 出现晶体

缺陷。而温度过低, 时间不足, 也会使得前驱体不能分解完全。所以, 烧结温度和时间要有严格的控制。

表2 灼烧温度和时间与产物粒度的关系

Table 2 The relationship between particle size of products and calcination temperature and time

灼烧温度 / K	灼烧时间 / h	CoFe_2O_4 粒度 / nm	灼烧温度 / K	灼烧时间 / h	CoFe_2O_4 粒度 / nm
773	1	50	873	1	110
	2	60		2	140
823	1	60	923	1	130
	2	80		2	190

2.4 产物透射电镜分析和磁性分析

图 4 给出了前驱体在 773 K 时灼烧 1 h 后产物的透射电镜照片, 可以清楚地看到纳米晶体的细小颗粒, 粒径在 100 nm 以内, 但由于产物具有磁性, 所以有些团聚。该纳米钴铁氧体经过震动样品磁强计分析测定, 其比饱和磁化强度和矫顽力分别为 $72\text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $78\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

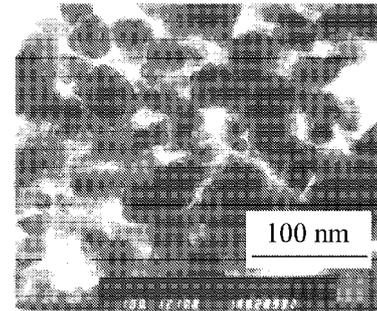


图4 产物的 TEM 分析

Fig. 4 The analysis of TEM of products

2.5 产物激光粒度分析

激光粒度仪在纳米微粒尺寸评估测量中能给出较直观统计结果以及粒径分布比例, 通常取激光粒度仪测定的中位值来衡量产品的粒径大小。图 5 是测量结果中的粒度分布图 (中位值表明 CoFe_2O_4 粒径为 50 nm 左右)。

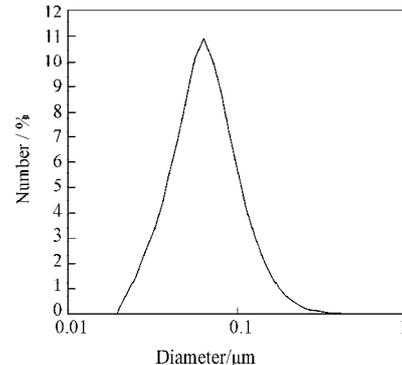


图5 纳米 CoFe_2O_4 的粒度分布图

Fig. 5 The particle size distribution of nanometer CoFe_2O_4

3 结论

1) 纳米 CoFe_2O_4 前驱体各个热分解阶段的活化能各不相同, 各个热分解阶段分别是由若干个反应复合而成;

2) 干凝胶的前驱体在 473 K 先脱水, 523 K 左右柠檬酸盐初步分解, 在 523~673 K 分解完毕, 673 K 开始形成尖晶石结构的 CoFe_2O_4 超细粒子。随着焙烧温度进一步升高, 晶体颗粒逐渐长大, 至 773 K 时, 形成直径约 50 nm 结构完整的 CoFe_2O_4 尖晶石;

3) 前驱体的灼烧温度和时间能影响纳米 CoFe_2O_4 粒度;

4) 经激光粒度仪、TEM 等方法测定, 结果表明产品为平均粒径 50~60 nm 左右的 CoFe_2O_4 尖晶石相, 外观近似球形, 分散性较好, 组成均匀。

参考文献:

- [1] 程福祥, 邝峻峰, 廖春生. $\text{CoFe}_{2-x}\text{RE}_x\text{O}_4$ (RE=Tb, Dy) 纳米晶薄膜的化学合成及磁性[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(4): 503-506.
Cheng Fuxiang, Kuang Junfeng, Liao Chunsheng. Sol-Gel Synthesis and Magnetic Properties of $\text{CoFe}_{2-x}\text{RE}_x\text{O}_4$ (RE=Tb, Dy) Nanocrystalline Films[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 1999, 20(4): 503-506.
- [2] 余声明. 磁性应用技术的新近发展[J]. 磁性材料及器件, 1999, 30(2): 10-18.
Yu Shengming. Recent Development of Magnetic Applied Technology[J]. Journal of Magnetic Materials and Devices, 1999, 30(2): 10-18.
- [3] Isabel Godinho M, Alice Catarino M, Ida Silva Pereira M, et al. Effect of the Partial Replacement of Fe by Ni and/or Mn on the Electrocatalytic Activity for Oxygen Evolution of the CoFe_2O_4 Spinel Oxide Electrode [J]. Electrochimica Acta, 2002, 207(47): 4307-4314.
- [4] Tihay F, Pourroy G, Kiennemann A. Effect of Fischer Tropsch Synthesis on the Microstructure of Fe-Co-Based Metal/Spinel Composite Materials[J]. Applied Catalysis A, 2001, 206 (1): 29-42.
- [5] Jurca I, Viart N, Ulhaq Bouillet, et al. Structural Study of $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Multilayers[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, 50(1): 264-265.
- [6] Pillai V, Shah D. Synthesis of High-Coercivity Cobalt Ferrite Particles Using Water-in-Oil Microemulsions[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1996, (6): 243-248.
- [7] 王力军, 张春雷. 尖晶石铁酸盐的制备和表征研究[J]. 化学研究与应用, 1997, 9(1): 25-29.
Wang Lijun, Zhang Chunlei. Studies on Preparation and Characterization of the Spinel Ferrite[J]. Chemical Research and Application, 1997, 9(1): 25-29.
- [8] 康鸿业, 赵海燕. $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 纳米晶的磁性与组成关系[J]. 功能材料, 1994, 25(1): 261-263.
Kang Hongye, Zhao Haiyan. Dependence of Compositions of Nanocrystalline $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ and Magnetic Properties[J]. Journal of Functional Materials, 1994, 25(1): 261-263.
- [9] 车仁超, 李永清, 陈朝辉. 钴铁氧体微粉的化学法制备工艺及其磁特性研究[J]. 功能材料, 1999, 30(6): 111-115.
Che Renchao, Li Yongqing, Chen Zhaohui. Research of the Chemical Preparation Process and Magnetic Property of Co-Ferrite Fine Powder[J]. Journal of Functional Materials, 1999, 30(6): 111-115.
- [10] Ting Kuo Fey G, Shiu R F, Subramanian V, et al. The Effect of Varying the Acid to Metal Ion Ratio R on the Structural, Thermal, and Electrochemical Properties of Sol-Gel Derived Lithium Nickel Cobalt Oxides[J]. Solid State Ionics, 2002, 148(6): 291-298.
- [11] Christoskova St, Stoyanova M, Georgieva M. Low-Temperature Iron-Modified Cobalt Oxide System Part I. Preparation and Characterization[J]. Applied Catalysis A, 2001, 208(2): 235-242.
- [12] Otero Arean C, Penarroya Mentrut M, Escalona Platero E, et al. Sol-Gel Method for Preparing High Surface Area CoAlO and AlO-CoAlO Spinel[J]. Materials Letters, 1999, 39(3): 22-27.
- [13] Wieslaw A, Kaczmarek. Structural and Magnetic Properties of Cobalt-Doped Iron Oxide Particles Prepared by Novel Mechanochemical Method[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1996, 43(3): 157-158.
- [14] Bi Shiou, Tsai Y J. Thermal Evolution in Synthesized ZnO Varistors by Urea Process[J]. Journal of Material Science Letters, 1998, 7(7): 785-791.
- [15] 古宁宇, 钱新明, 赵峰, 等. 复合聚合物电解质的导电行为及电导率的测定[J]. 分析化学, 2002, 30(1): 1-5.
Gu Ningyu, Qian Xinming, Zhao Feng, et al. Conductive Behavior and Ionic Conductivity of Composite Polymer Electrolytes[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2002, 30(1): 1-5.
- [16] 周书助, 罗成, 谭锦灏, 等. Ti(CN)基金属陶瓷压坯在烧结过程中的成分变化[J]. 湖南工业大学学报, 2009, 23(6): 52-55.
Zhou Shuzhu, Luo Cheng, Tan Jinhao, et al. Composition Variation of Ti(CN) Base Cermets in Sintering[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2009, 23(6): 52-55.

(责任编辑: 罗立宇)