

合成条件对化学共沉淀法制备 NiCuZn 铁氧体磁性能的影响

陈 辉, 代建清, 周小兵

(昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 利用化学共沉淀法制备了 $Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 铁氧体粉体, 研究了合成条件对样品粒径和磁性能的影响. 通过 XRD、SEM、激光粒度仪 (LPS) 等测试手段分析了其相结构和微观形貌, 用振动样品磁强计 (VSM) 测量了其室温下磁性能. 结果表明: 化学共沉淀法合成的 NiCuZn 铁氧体粉体为纯相的尖晶石型结构, 平均颗粒尺寸为 $2.3 \mu m$, 平均晶粒尺寸为 $15 nm$. 样品的平均颗粒尺寸随反应温度的升高而减小, 随盐溶液流速和搅拌速率的增大而增大. 样品的磁性能随反应温度和搅拌速率的增大由顺磁性转变为软磁性, 而盐溶液流速增大时仍为顺磁性.

关键词: 化学共沉淀法; NiCuZn 铁氧体; 磁性能

中图分类号: TM 228 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2010)02-0027-06

Effects of Synthetic Conditions on Magnetic Properties of NiCuZn Ferrite Prepared by Chemical Co-Precipitation

CHEN Hui, DAI Jian-qing, ZHOU Xiao-bing

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract $Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ferrite powder is successfully prepared by chemical coprecipitation method and the effects of synthetic conditions on NiCuZn ferrite are studied. The phase structure and micro-morphology of the powder are analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and laser particle size (LPS). The magnetic properties of samples are then investigated with vibrating sample magnetometer (VSM) at room temperature. It is shown through the results that the NiCuZn ferrite powder prepared by coprecipitation method is pure spinel. The particle size of sample is about $2.3 \mu m$ and the grain size is about $15 nm$. The particle size of samples increases with the increase of flow speed and stirring rate, while it decreases with the increase of reaction temperature. The magnetic properties of samples change from paramagnetism to soft magnetism with the increase of reaction temperature and stirring rate, but remain paramagnetism with the increase of flow speed.

Key words chemical coprecipitation method; NiCuZn ferrite; magnetic properties

0 引言

随着电子设备小型化、轻量化和高性能化的发展, 多层片式电感器 (MLC I) 已成为近年来迅速发展起来的一种重要的表面组装器件 (SMD), 并广泛应用于以计算机和移动通讯技术为代表的信息产业、航空航天、军事国防等领域^[1-3]. 多层片式电感器 (MLC I) 的工艺技术关键是实现软磁铁氧体材料和纯 Ag 内导体的低温共烧结, 由于 Ag 的熔点为 $961^\circ C$, 因此要求软磁铁氧体材料的烧结温度低于 $900^\circ C$ ^[4-6]. 为实现 NiCuZn 铁氧体的低温烧结, 通常添加 B_2O_3 、 V_2O_5 等低熔点氧化物作助烧剂. 研究表明: 助烧剂的引入使铁氧体的磁性能下降, 在共烧结过程中促进 Ag 扩散, 难以获得高性能低温烧结铁氧体材料和高可靠性

收稿日期: 2009-09-17. 基金项目: 云南省中青年学术技术带头人后备人才培养项目 (项目编号: 2006PY01-09).

第一作者简介: 陈辉 (1974-), 男, 硕士研究生, 工程师. 主要研究方向: 功能材料. E-mail: huichen8002@126.com

MLCl⁷⁻⁸].

国内外相关文献报道 NiCuZn 铁氧体的制备方法主要有:高能球磨法^[9]、自蔓延高温合成法^[10]、化学共沉淀法^[11]、水热法^[12]、溶胶-凝胶法^[13]、微乳液法^[14]等.用软化学方法合成高活性 NiCuZn 铁氧体前驱体或粉体是实现铁氧体低温烧结的有效途径^[15].化学共沉淀法工艺简单、操作方便、生产成本低、产品纯度高、分散性好、易放大工业化生产.本课题组对化学共沉淀法合成 NiCuZn 铁氧体的热力学分析进行了详细的研究^[16-17].本文在热力学分析的指导下,采用化学共沉淀法制备了高活性 NiCuZn 铁氧体超微粉体,研究了合成条件如反应温度、盐溶液流速、搅拌速率对化学共沉淀法制备 NiCuZn 铁氧体性能的影响,并对其晶体结构、微观形貌以及磁性能进行了表征和研究.

1 实验部分

以分析纯 NiSO₄·6H₂O、CuSO₄·5H₂O、ZnSO₄·7H₂O、FeSO₄·7H₂O、NaOH 为原料,按照 Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 铁氧体的摩尔比称量配料.将配制成 0.25 mol/L 的混合金属盐溶液和 1 mol/L 的 NaOH 作沉淀剂,同时并加到高速搅拌的反应器中.准确控制体系的反应温度为 70℃,转速为 1 000 r/min, pH = 10.5 ± 0.1.反应结束后,抽出一部分前驱体,而后继续通入流量为 5 L/min 的 O₂ 对前驱体进行 5 h 氧化反应.陈化 24 h 后,用蒸馏水多次洗涤,干燥后即 Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 铁氧体.

样品的晶体结构分析使用日本 Rigaku 公司的 D/max- α B 型 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD), 采用铜靶, 波长 $\lambda = 0.154$ nm, 管电压 30 kV, 管电流 50 mA, 扫描速率为 4(°)/min, 扫描范围 15~75(°).样品的形貌和尺寸采用 Philip 公司的 XL-30 型扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 观察, 电压为 15 kV, 放大倍数为 6 000 倍.样品的颗粒尺寸利用 OMEC 公司 LS-900 型激光粒度分析仪 (laser particle sizer LPS) 测量, 检测范围为 0.1~600 μ m, 分散介质为蒸馏水.样品的磁滞回线采用南京大学振动样品磁强计 (vibrating sample magnetometer, VSM) 测量, 震动频率为 80~90 Hz, 灵敏度为 4×10^{-5} emu, 扫描电压为 ± 50 V, 扫描电流为 ± 10 A.

2 结果与讨论

2.1 NiCuZn 铁氧体的相结构

用化学共沉淀法合成的 NiCuZn 铁氧体的 XRD 谱如图 1 所示:样品的衍射峰与标准图谱 JCPDS 相对照,说明样品为尖晶石型铁氧体,无杂相存在.化学共沉淀法合成的粉体晶粒微小、结晶不完整,而由晶粒细化所产生的“宽化效应”使 (311) 晶面的衍射峰较宽,以致 (222) 晶面的衍射峰被宽化.

当晶粒小于 100 nm 时, XRD 半峰宽法 (full width at half maximum, FWHM) 是测定晶粒尺寸的最好方法.根据 Scherrer 公式计算各晶面平均晶粒尺寸 D (hkl):

$$D_{(hkl)} = k\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

其中 θ 为衍射角, Scherrer 常数 $k = 0.89$, Cu-K α 射线的波长 $\lambda = 0.154$ nm, 衍射峰半高宽 $\beta = B - b_0$ (B 是衍射峰的半高宽, 单位为弧度, b_0 是仪器的自然线宽)^[18]. (311) 晶面的平均晶粒尺寸比其他晶面晶粒尺寸要略大, 用 Scherrer 公式计算样品 (311) 晶面平均晶粒尺寸为 15 nm.

图 2 为化学共沉淀法合成的 NiCuZn 铁氧体的 SEM 照片, 放大倍数为 6 000 倍.由图可知:样品颗粒尺寸分布不均匀, 有明显的团聚现象.这归因于在共沉淀制备过程中, 晶核的形成和晶体的生长同时进行, 而先生成的晶核就会聚集生长成较大的颗粒, 最终使样品的平均颗粒尺寸增大, 粒径分布不均匀^[19].此外, 样品在洗涤、过滤和干燥的过程中, 也会产生二次颗粒加剧团聚现象.

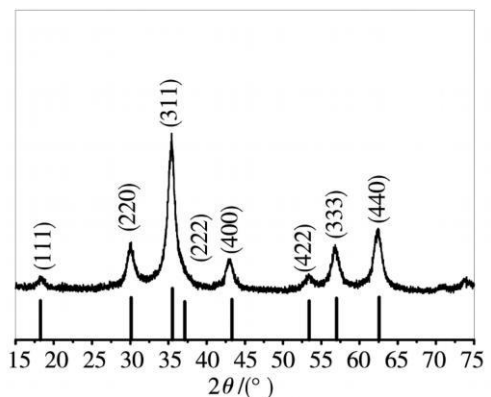


图1 用化学共沉淀法合成NiCuZn铁氧体的XRD谱
Fig.1 X-ray diffraction(XRD) patterns of NiCuZn ferrite synthesized by chemical co-precipitation method

2 2 NiCuZn 铁氧体的粒度和磁性能

合成的 NiCuZn 铁氧体微粉经蒸馏水超声波均匀分散后, 用激光粒度仪对其粒度进行测试, 样品的粒度分布曲线如图 3 所示: 样品的颗粒尺寸范围约为 1 ~ 5 μm, 平均颗粒尺寸 D_{50} 为 2.3 μm. 样品粒度分布范围可用分布宽度 $SPAN^{[18]}$ 表示:

$$SPAN = (D_{90} - D_{10}) / D_{50} \quad (2)$$

其中 D_{50} 、 D_{90} 和 D_{10} 分别指在累计分布曲线上占颗粒总量 50%、90% 及 10% 所对应的颗粒平均直径, 粒径单位均为 μm. 由 $D_{50} = 2.3 \mu\text{m}$, $D_{90} = 4.2 \mu\text{m}$, $D_{10} = 0.9 \mu\text{m}$ 可得 $SPAN = 2.1$.

用化学共沉淀法合成 NiCuZn 铁氧体的磁滞回线如图 4 所示: 样品的磁滞回线为一条直线, 表现为顺磁性. 这是由于在此制备工艺条件下合成的 NiCuZn 铁氧体微粉的晶粒细小, 晶体结构不完整, 晶体存在缺陷, 样品含有少量吸附水和非晶态杂质^[20], 致使 A、B 位的超交换作用被破坏, 样品表现为顺磁性.

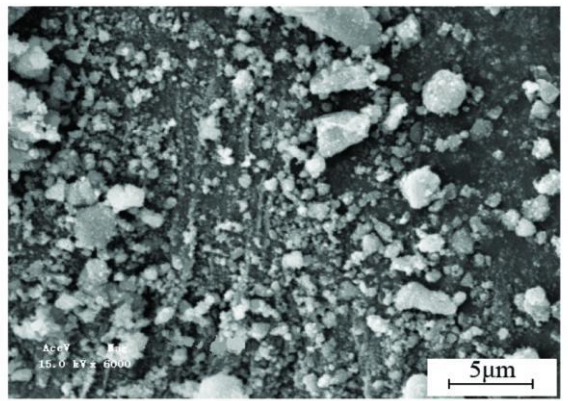


图2 用化学共沉淀法合成的NiCuZn铁氧体的SEM照片
Fig.2 SEM photograph of NiCuZn ferrite synthesized by chemical co-precipitation method

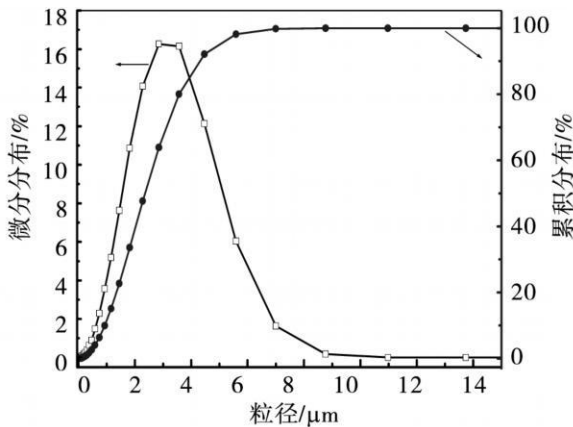


图3 用化学共沉淀法合成的NiCuZn铁氧体的粒度分布图
Fig.3 Particle size distribution of NiCuZn ferrite synthesized by chemical co-precipitation method

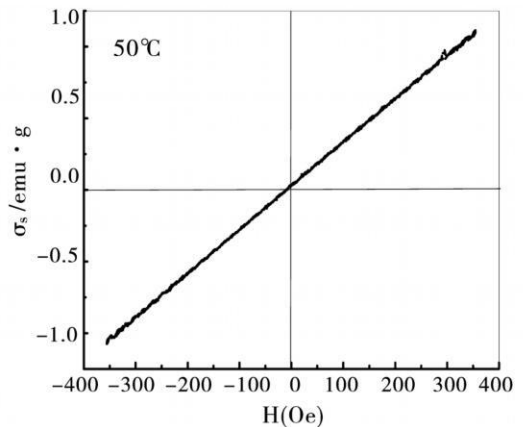


图4 用化学共沉淀法合成的NiCuZn铁氧体的磁滞回线
Fig.4 Hysteresis loop of NiCuZn ferrite synthesized by chemical co-precipitation method

2 3 合成条件对 NiCuZn 铁氧体粒度和磁性能的影响

2 3 1 反应温度

不同反应温度下 NiCuZn 铁氧体的粒度分布如图 5 所示: 当反应温度分别为 30°C、50°C 和 70°C 时, 样品的平均颗粒尺寸 D_{50} 分别为 8.5 μm、7.1 μm 和 2.3 μm, 因此, 随着反应温度的升高, NiCuZn 铁氧体平均颗粒尺寸减小.

根据液相中的均匀核化理论^[21], 核化速率可表示为:

$$I_N = \Omega \exp\left(\frac{-16\pi\sigma^3 V_s^2}{3kT^3 \ln^2 S}\right) \quad (3)$$

式中: Ω 为常数; σ 为液相界面能, 单位为 J ; 波尔兹曼常数 $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, T 为体系热力学温度, 单位为 K ; V_s 为分子体积, S 为过饱和比. 当稳定晶核形成后, 在一定温度和一定的过饱和比下, 核按一定的速率生长, 核生长速率可表示为:

$$I_c = f\lambda v_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_a}{kT}\right) \times \left(1 - \exp\left(\frac{-V_s \Delta G_v}{kT}\right)\right) \quad (4)$$

式中: f 为附加因子, 指核界面能够吸附分子的位置分数, λ 为原子间距, v_0 为跃迁频率, 单位为 Hz , ΔG_a 为

活化能, 单位为 $J/\Delta Gv$ 为单位体积的自由能变化值, 单位为 J 由公式 (3)、(4) 可知: 随着反应温度的升高, 溶液中晶核的形核速率和晶体的生长速率都增大. 在本实验中随着反应温度的升高, NiCuZn 铁氧体平均颗粒尺寸减小归因于在本实验的温度范围内, 晶核形核速率的增大成为主要因素, 而抑制了晶体的生长速率, 这样得到的铁氧体颗粒微小、分布均匀. 这与文献 [22] 中的研究结果是一致的.

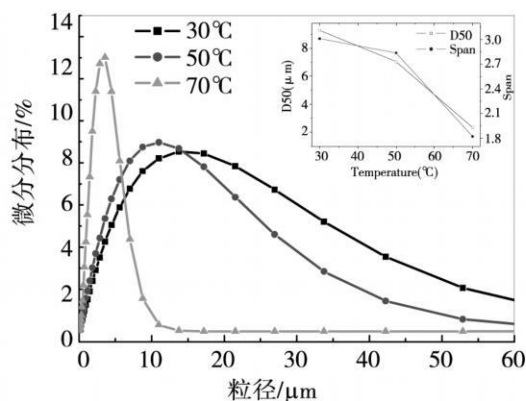


图5 不同反应温度NiCuZn铁氧体的粒度分布图
Fig.5 Particle size distribution of NiCuZn ferrite at different reaction temperatures

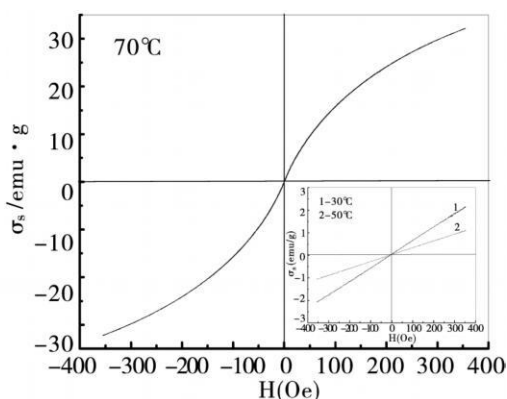


图6 不同反应温度NiCuZn铁氧体的磁滞回线
Fig.6 Hysteresis loops of NiCuZn ferrite at different reaction temperatures

不同反应温度下 NiCuZn 铁氧体的磁滞回线如图 6 所示: 当反应温度为 30°C 和 50°C 时, 样品的磁滞回线均为一条直线, 表现为顺磁特性. 当反应温度为 70°C 时表现为软磁特性, 样品的磁化强度为 32.3 emu/g. 这是由于样品的晶体结构趋于完整, 超交换作用有所增强, 磁化强度增大, 表现为一定的软磁性.

2.3.2 盐溶液流速

不同盐溶液流速下 NiCuZn 铁氧体的粒度分布如图 7 所示: 当盐溶液流速分别为 0.5 mL/min、2.5 mL/min 和 5.0 mL/min 时, 样品的平均颗粒尺寸 D_{50} 分别为 2.3 μm、7.1 μm 和 9.5 μm, 随着盐溶液流速的增加, NiCuZn 铁氧体平均颗粒尺寸增大. 这是由于随着盐溶液流速的增加, 反应器内盐溶液浓度相应增大, 当盐溶液浓度增大到足以破坏把晶核的形成期和晶体的生长期分开的过饱和度的控制时, 就会使晶核的形成和晶体的生长同时进行, 而先生成的晶核和后生成的晶核最后得到的颗粒就会相差很大, 最终使 NiCuZn 铁氧体的平均颗粒尺寸增大, 粒径分布不均匀^[19].

不同盐溶液流速下 NiCuZn 铁氧体的磁滞回线如图 8 所示: 随着盐溶液流速的增加, NiCuZn 铁氧体的磁滞回线均为一条直线, 表现为顺磁特性.

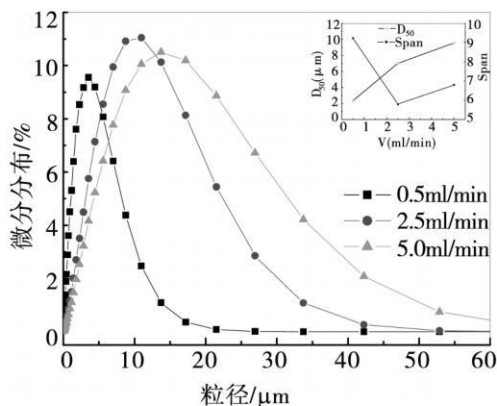


图7 不同盐溶液流速NiCuZn铁氧体的粒度分布图
Fig.7 Particle size distribution of NiCuZn ferrite at different flow speeds of salt solution

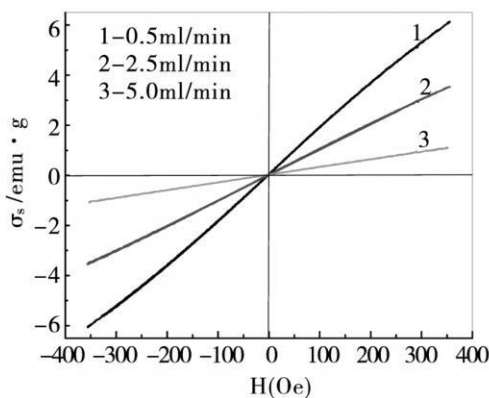


图8 不同盐溶液流速NiCuZn铁氧体的磁滞回线
Fig.8 Hysteresis loops of NiCuZn ferrite at different flow speeds of salt solution

2.3.3 搅拌速率

不同搅拌速率下 NiCuZn 铁氧体的粒度分布如图 9 所示: 当搅拌速率分别为 700 r/min、1 000 r/min 和 1 300 r/min 时, 样品的平均颗粒尺寸 D_{50} 分别为 5.4 μm 、7.1 μm 和 8.2 μm , 因此, 随着搅拌速率的增加, NiCuZn 铁氧体平均颗粒尺寸增大. 这是由于在前驱物形成的新鲜沉淀过程中, 分散相颗粒间包含了大量的分散介质, 比较疏松, 沉淀物为均匀胶体, 随着搅拌速率的增大, 有利于减轻胶体颗粒的聚集, 使得前驱物颗粒尺寸减小, 也即增加了单位体积内胶体颗粒的数量. 在随后的氧化过程中, 搅拌速率的增加使得颗粒之间相互碰撞的几率增大, 导致产生二次颗粒, 加剧了颗粒团聚现象^[23]. 因此, 随着搅拌速率的增加, NiCuZn 铁氧体平均颗粒尺寸增大.

不同搅拌速率 NiCuZn 铁氧体的磁滞回线如图 10 所示: 当搅拌速率为 700 r/min 和 1 000 r/min 时, 样品的磁滞回线为一条直线, 表现为顺磁性; 而当搅拌速率为 1 300 r/min 时, 样品的磁滞回线表现为软磁特性.

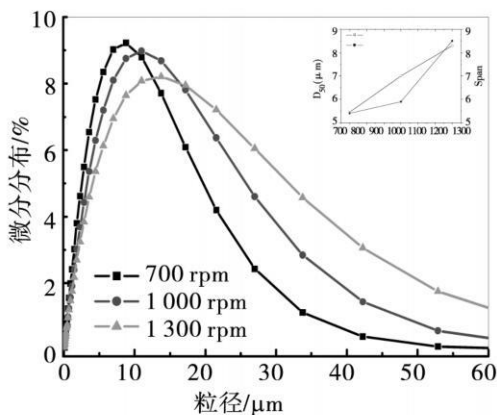


图9 不同搅拌速率NiCuZn铁氧体的粒度分布图
Fig.9 Particle size distribution of NiCuZn ferrite at different stirring rates

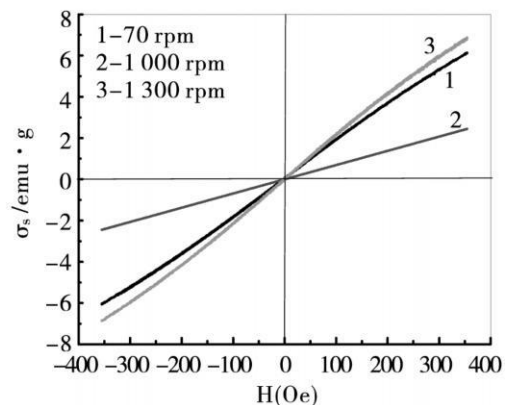


图10 不同搅拌速率NiCuZn铁氧体的磁滞回线
Fig.10 Hysteresis loops of NiCuZn ferrite at different stirring rates

3 结 论

1) 用化学共沉淀法成功制备了 NiCuZn 铁氧体微粉, 其平均颗粒尺寸为 2.3 μm , 平均晶粒尺寸约为 15 nm, 相结构为尖晶石型.

2) 随着反应温度的升高, NiCuZn 铁氧体微粉的平均颗粒尺寸减小, 其磁性能由顺磁性转变为软磁性. 随着盐溶液流速的增加, NiCuZn 铁氧体微粉的平均颗粒尺寸增大, 其磁性能表现为顺磁性. 随着搅拌速率的增加, NiCuZn 铁氧体微粉的平均颗粒尺寸增大, 其磁性能由顺磁性转变为软磁性.

参考文献:

- [1] Zhenxing Yue, Ji Zhou, Longtu Li et al. Synthesis of nanocrystalline NiCuZn ferrite powders by sol-gel auto-combustion method [J]. *J Magn Mater* 2000, 208: 55-60.
- [2] T. T. Ahmed, I. Z. Rahman, M. A. Rahman. Study on the properties of the copper substituted NiZn ferrites [J]. *J Mater Process Tech*, 2004, 153-154: 797-803.
- [3] Hongguo Zhang, Zhenwei Ma, Ji Zhou, et al. Preparation and investigation of $(\text{Ni}_{0.15}\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.6})\text{Fe}_{1.96}\text{O}_4$ ferrite with very high initial permeability from self-propagated powders [J]. *J Magn Mater* 2000, 213: 304-308.
- [4] Yen-Pe Fu, Ko-Yin Pan, Cheng-Hsiung Lin. Microwave-Induced combustion synthesis of $\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.25}$ ferrite powders and their characterizations [J]. *Mater Lett* 2002, 57: 291-296.
- [5] Weiguo Qu, Xiaohui Wang, Longtu Li. Preparation and performance of NiCuZn-Co₂Y composite ferrite material [J]. *Mater Sci and Eng* 2003, B99: 274-277.
- [6] X. H. He, M. R. Xiong, Q. C. Qu. Low-temperature sintering of ferrite for multilayer-chip inductor [J]. *J Inorg Mater* 1999, 14(1): 71-77.

- [7] Xiaohui Wang, Weiguo Qu, Longtu Li et al. The influence of Mn dopant on the electromagnetic properties of NiCuZn ferrite [J]. *Ceram Int* 2004, 30: 1615– 1618
- [8] 张洪国. 新型多层片式电感用低温烧结平面六角铁氧体研究 [D]. 北京: 清华大学, 2000: 12– 14
- [9] Liming Yu, Jincang Zhang, Yongsheng Liu et al. Fabrication, structure and magnetic properties of nanocrystalline NiZn-ferrite by high-energy milling [J]. *J Magn Magn Mater* 2005(288): 54– 59
- [10] Yong Choi, H. S. Shim, J. S. Lee. Study on magnetic properties and structural analysis of Ni-Zn ferrite prepared through self-propagating high-temperature synthesis reaction by neutron diffraction [J]. *J Alloys Compd* 2001, 326: 56– 60
- [11] Weichangsu, S. C. Chen, P. C. Kuo et al. Preparation of NiCuZn ferrite nanoparticles from chemical co-precipitation method and the magnetic properties after sintering [J]. *Mater Sci and Eng* 2004, B111: 142– 149
- [12] Hongwen Wang, Shong-Chung Kung. Crystallization of nanosized Ni-Zn ferrite powders prepared by hydrothermal method [J]. *J Magn Magn Mater* 2004, 270: 230– 236
- [13] Shifeng Yan, Jianxin Geng, Jianfeng Chen et al. A study of NiZnCu-ferrite/SO₂ nanocomposites with different ferrite contents synthesized by sol-gel method [J]. *J Magn Magn Mater* 2005, 292: 304– 309
- [14] Vuk Uskoković, M. Ćađrofenik. A mechanism for the formation of nanostructured NiZn ferrites via a microemulsion-assisted precipitation method [J]. *Colloids and Surfaces* 2005, 266: 168– 174
- [15] 周济, 王晓慧, 岳振星, 等. 用软化学过程制备高性能片式电感材料 [J]. *材料研究学报*, 2001, 15(1): 23– 28
- [16] 周小兵, 代建清, 蔡进红. 化学共沉淀法制备 NiCuZn 铁氧体前驱体的热力学分析 [J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(1): 23– 28
- [17] 周小兵, 代建清, 陈辉, 等. Me(Fe²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) - NaHCO₃ - NH₃ - H₂O 体系和 Me - NaOH - NaHCO₃ - H₂O 体系的热力学分析 [J]. *无机化学学报*, 2009, 25(4): 602– 608
- [18] 郑水林. 超微粉体加工技术与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 237– 239
- [19] 侯万国, 孙德军, 张春光. 应用胶体化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1998: 177– 183
- [20] Xiaoli Gu, Su Wang. Low-temperature synthesis and growth of superparamagnetic Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ nanosized particles [J]. *J Magn Magn Mater* 2009, 321: 1276– 1279
- [21] 曹茂盛. 超微颗粒制备科学与技术 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998: 135– 137
- [22] 武叔艳, 吴明忠, 李洪波, 等. 化学共沉淀法制备钛酸钡陶瓷粉体的工艺研究 [J]. *新技术新工艺*, 2007, 12: 95– 97
- [23] 周小兵. 低温烧结铁氧体微粉的制备与性能研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2009: 64– 65