

超声波辅助球磨纳米 $Mn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ 的 制备和表征*

陈鼎^{1†}, 肖界魁², 詹军³

(1. 湖南大学 机械与运载工程学院, 湖南 长沙 410082; 2. 湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082; 3. 湖南大学 工程训练中心, 湖南 长沙 410082)

摘要:采用超声波辅助球磨法制备了具有尖晶石相的纳米锰镁铁氧体 $Mn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ ($x=0.2, 0.5, 0.8$), 并利用 X 射线衍射仪 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM)、振动样品磁强计 (VSM)、荧光强度测试仪、电导率仪对反应产物进行了一系列的表征. X 射线衍射图谱表明当反应进行到 60 h, 单相立方尖晶石结构已经完全形成. 透射电子显微镜表明样品 ($x=0.2$) 粉末的平均尺寸在 25 nm 左右. 饱和磁化强度在 $x=0.5$ 时达到最大的 74.22 emu/g, 并且随着 x 值的增大, 饱和磁化强度降低. 在不同实验条件下, 荧光强度和电导率有着明显的不同, 其变化说明超声波辅助球磨对反应有显著的耦合作用.

关键词:超声波; 球磨; 纳米铁氧体; 磁性能

中图分类号: TB383

文献标志码: A

Preparation and Characterization of $Mn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ Nanoparticles by Ultrasonic-assisted Ball Milling

CHEN Ding^{1†}, XIAO Jiekui², ZHAN Jun³

(1. College of Mechanical and Vehicle Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;
2. College of Material Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;
3. Engineering Training Center, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: In this paper, a series of Mn-Mg ferrites with the formula $Mn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ ($x=0.2, 0.5, 0.8$) have been successfully prepared by ultrasonic-assisted ball milling approach. The characterization of the samples has been done using room temperature X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), vibrating sample magnetometer (VSM). The XRD results reveal that the formation of single-phase ferrite is fully completed after 60 h. The TEM micrograph confirms that the average size of nanoparticles is about 25 nm. The maximum saturation magnetization of 74.22 emu/g is obtained when $x=0.5$, which decreases with the further Mn doping. The fluorescence measurements and electroconductivity detections reflect the reaction speed and confirm the coupling effect of ultrasonic and ball milling.

Key words: ultrasonic; ball milling; nano ferrite; magnetic property

* 收稿日期: 2017-03-14

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(14JJ1013), National Natural Science Foundation of Hunan Province(14JJ1013)

作者简介: 陈鼎(1975-), 男, 湖南湘潭人, 湖南大学教授, 博士生导师

† 通讯联系人, E-mail: imr99@163.com

由于尖晶石铁氧体纳米粒子非凡的电磁性质,比如较大的各向异性、饱和磁化强度,高磁导率,化学稳定性等,使其广泛应用在高密度信息存储系统,铁磁流体技术等领域^[1-4].尖晶石铁氧体结构的一个显著特点是,对给定的铁氧体组分可以大幅修改而其基本的晶体结构保持不变.在密堆氧离子立方点阵中形成四面体(A位)和八面体间隙(B位)中,分布着 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 等阳离子.铁氧体性能深受材料成分、颗粒尺寸和形貌、合成条件的影响^[5-6].

对于锰锌铁氧体磁性材料来说,不同的制备方法和 $\text{Mn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的组成比例 x ,对其磁性能有很大的影响.尽管合成铁氧体的方法有很多,如共同沉淀等、柠檬酸前体、溶胶-凝胶法、水热法、陶瓷方法等^[7-11],但是这些方法并没有得到很广泛的应用,主要是由于其需要较高的烧结温度,繁琐的反应条件等.本实验采用实验室自行设计的超声辅助球磨制备 $\text{Mn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$,其工艺简单,操作方便,不需要烧结,可直接合成目标产物^[12-13].本文探讨了不同的 x 值($x=0.2, 0.5, 0.8$)对锰镁铁氧体磁性能的影响,以及在不同实验条件下,通过测定其荧光强度和电导率,研究超声辅助球磨的耦合作用对反应的影响.

1 实验

实验设备为自行设计的超声波辅助水溶液反应球磨机^[14].这种装置可同时进行机械球磨和超声辐射,其超声波频率为20 kHz,功率为200 W,球磨杆转速为235 r/min,球料比为100:1,原料为 MnO_2 、 MgO 、铁粉(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司).将原料按化学式 $\text{Mn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.2, 0.5, 0.8$)配比,并和直径为2 mm的304不锈钢磨球放入到内径为150 mm不锈钢罐中,加入1 000 mL的去离子水,在室温下进行超声波辅助水溶液球磨反应.在特定时间取出一定量的溶液并添加等量的去离子水,溶液过滤后在恒温干燥箱(50 °C)干燥24 h,最后将干燥好的块状试样在研钵中碾磨成粉进行表征.

实验中,将对苯二甲酸、氢氧化钠、磷酸二氢钾作为缓冲剂,用FL-2500荧光分析仪对过滤液进行荧光强度的检测,用DDS-11A型电导率仪对滤液的

电导率进行测量,用Siemens D5000型X射线衍射仪(Cu靶,入射波长为0.154 056 nm,石墨单色器)测定其物相,用JEOL-1230型透射电镜表征产物形貌及粒径,用HH-15振动样品磁强计表征磁性能,用傅里叶变换红外光谱仪IRAffinity-1测定其红外图谱.

2 结果讨论

2.1 XRD的实验结果与讨论

图1(a)为 $x=0.5$ 时,超声球磨不同时间后产物的X射线衍射图谱,从中可以看出,超声波辅助球磨10 h后,原料峰逐渐减弱并消失,随着时间的延长,20 h时新相开始不断生成;球磨60 h后,全部生成了 $\text{Mn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.图1(b)中,a、b、c分别为超声球磨60 h的X射线衍射图谱,d、e分别为单独超声和单独球磨60 h的X射线衍射图谱,从中可以看出,只有超声波辅助球磨得到了期望的锰镁铁氧体,而其余的两种方法则没有.其主要的原因是,超

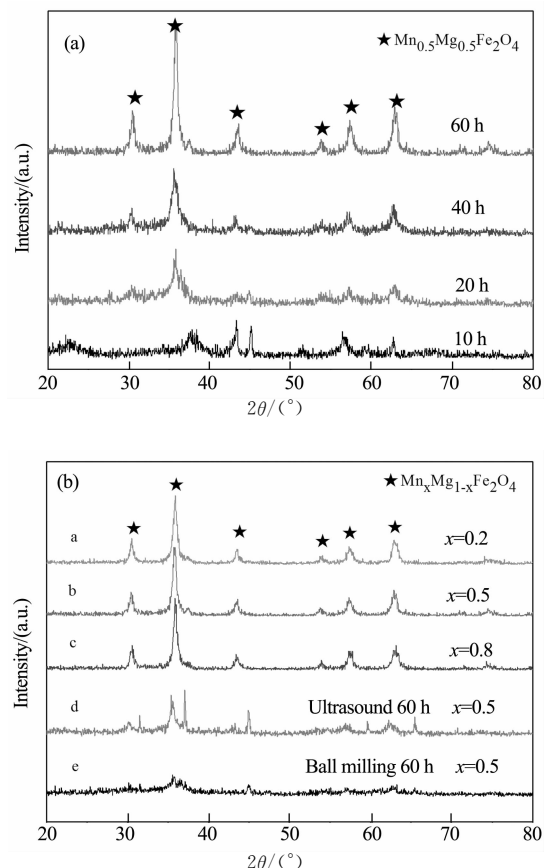


图1 在不同条件下反应产物的XRD图谱
Fig. 1 XRD spectra of samples under different conditions

声波辅助球磨反应是机械力与化学反应共同作用的,其过程作用方式很多,如粉末之间或粉末与球之间的研磨、压缩、冲击、剪切、延伸等,引起机械能量的累积,从而粉末的物理化学性质发生变化,提高其反应活性,激发和加速化学反应的进行. 单独超声反应没有生成锰镁铁氧体,说明仅靠超声的空化效应产生的能量和活性不足以合成 $Mn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$. 超声波空化效应和球磨机械作用相互影响,粉末反应活性和储能大幅度提高,在超声波与机械力的耦合作用下促进了锰镁铁氧体的生成.

2.2 铁氧体的微观结构和 FT-IR 分析

图 2 为超声波辅助水溶液球磨 60 h 生成的锰镁铁氧体 ($x=0.2$) 的 TEM 图. 从图(a)中可以看出,生成的铁氧体基本为椭圆状,分散较好,其平均粒径为 30 nm 左右. 由于纳米粒子的软团聚和颗粒间的磁性相互作用,使样品有一定程度的团聚,这种团簇结构使得粉末磁性能大幅提高. 在图(b)中,电子衍射图谱的圆环与晶面的对应表明铁氧体具有良好的结晶度,证明产物具有尖晶石铁氧体相. 在图 3 所示的 $Mn_{0.5}Mg_{0.5}Fe_2O_4$ 铁氧体的红外光谱中,由于尖晶石型铁氧体中八面体位和四面体位的特征伸缩振动^[15],在 416.62 cm^{-1} 和 586.36 cm^{-1} 附近出现两个吸收峰,其余的吸收峰可归结为样品中吸附水的特征峰,说明本实验得到了尖晶石型的铁氧体纳米粉末,与 XRD 和 SAED 的实验结果相符.

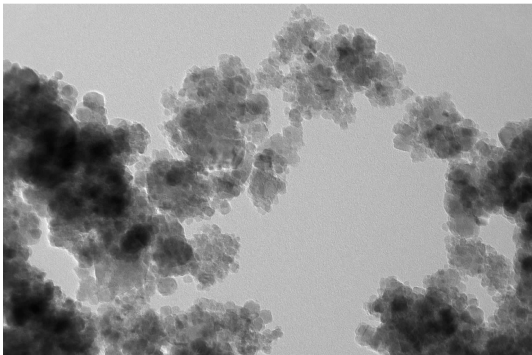


图 2 超声波辅助水溶液球磨 60 h 生成的锰镁铁氧体 ($x=0.2$) 的 TEM 和 SAED 图

Fig. 2 TEM image and SAED pattern of $Mn_{0.2}Mg_{0.8}Fe_2O_4$ nanoparticles prepared by ultrasonic wave-assisted ball milling technology for 60 h

2.3 锰镁铁氧体的磁性能

图 4 为锰镁铁氧体 $Mn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ ($x=0.2, 0.5, 0.8$) 的磁滞回线图. 当 $x=0.2, 0.5, 0.8$ 时,饱

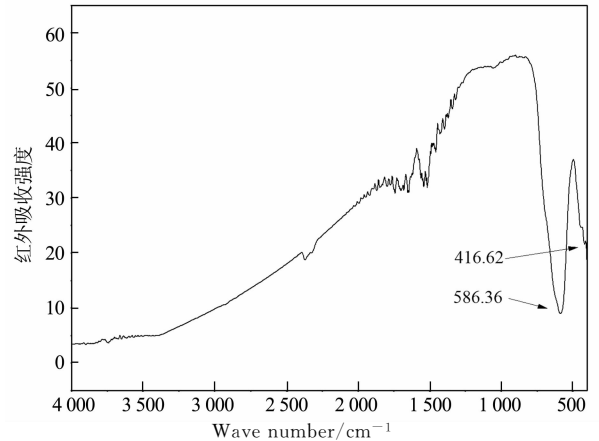


图 3 锰镁铁氧体 ($x=0.2$) 的红外图谱

Fig. 3 FT-IR pattern of $Mn_{0.2}Mg_{0.8}Fe_2O_4$ nanoparticles

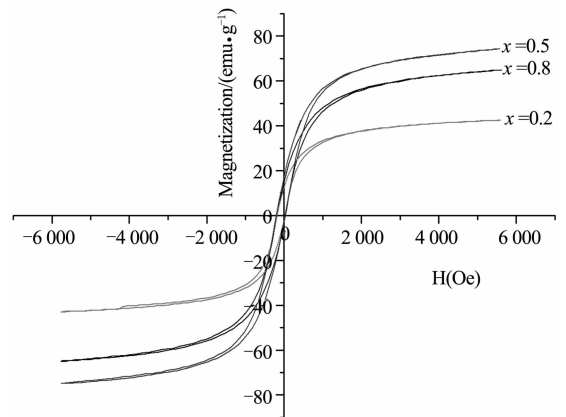


图 4 锰镁铁氧体 ($x=0.2, 0.5, 0.8$) 的磁滞回线图

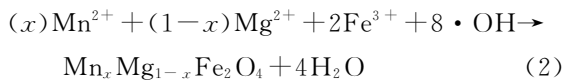
Fig. 4 Magnetic hysteresis loops of $Mn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2, 0.5, 0.8$)

和磁化强度分别为 42.49 emu/g 、 74.22 emu/g 和 64.33 emu/g ,表明锰镁离子的含量对饱和磁化强度有显著影响. 尖晶石铁氧体中,四面体间隙(A位)和八面体间隙(B位)中的金属离子之间存在超交换作用,且不同离子对 A、B 位有不同的倾向性^[16]. 当占据 A 位或 B 位的金属离子进行离子交换时,离子的分布和铁氧体的性能就发生改变. 当 x 从 0.2 上升到 0.5 时,磁性粒子 Mn^{2+} (饱和磁矩为 $5\ \mu_B$) 的含量增加,作为非磁性粒子的 Mg^{2+} 含量减少,磁性能随之升高. 此外, Mn^{2+} 固溶到四面体间隙中, A—B 位的相互作用增强,使铁氧体的饱和磁化强度增加. 当 Mn^{2+} 的含量增加到一定数量 ($x=0.8$) 时,过多的 Mn^{2+} 加入迫使 B 位的 Fe^{3+} 数目减少,从而导致 Fe^{3+} 在同一方向的自旋平行受到影响,超交换相互作用减弱,也使 B 亚晶格的饱和磁矩减小^[17],这

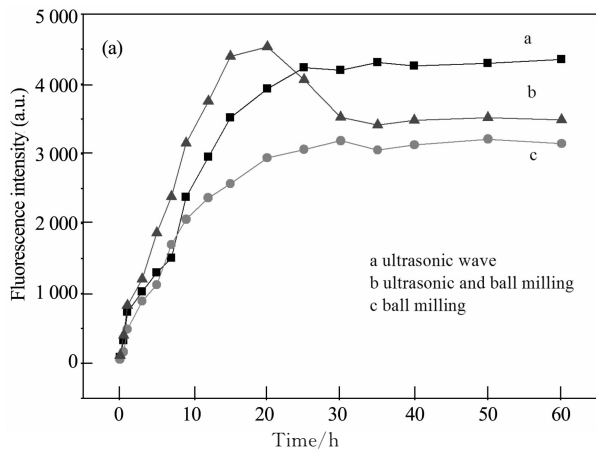
些因素的共同作用导致其饱和磁矩的减少. 微观结构、晶粒尺寸、表面效应、晶界和结构缺陷等因素也会影响其磁性能.

2.4 荧光强度及电导率分析

超声辅助水溶液球磨的反应过程中伴随着羟基自由基和离子的消耗^[18], $\cdot\text{OH}$ 浓度越高荧光强度越强, 离子浓度越大电导率越高, 因此通过测定两者的含量可以间接地反应出实验体系的反应快慢. 在反应中, 羟基自由基参与反应的方程式:



如图 4 所示, 在 0~10 h 内, a、b、c 三条荧光强



度曲线迅速上升, 说明反应生成大量羟基自由基且超声辅助球磨生成的 $\cdot\text{OH}$ 数量大于单独超声和单独球磨生成的数量. 由图 5 可知, 在反应前期, 由于大量离子的生成, 溶液电导率曲线急剧上升. 当反应进行到 15 h 时, 超声波辅助水溶液球磨过程中的荧光强度和电导率上升到一定高度开始下降, 说明 15 h 后体系中的反应速率加快, 开始生成锰镁铁氧体, 反应消耗的羟基自由基和离子大于其生成量. 而在机械球磨和超声辐射中, 由于反应没有消耗 $\cdot\text{OH}$ 和离子, 荧光强度和电导率上升到一定值后趋于平缓. 反应过程中荧光强度和电导率的变化, 进一步证实了超声波辅助水溶液球磨的耦合作用.

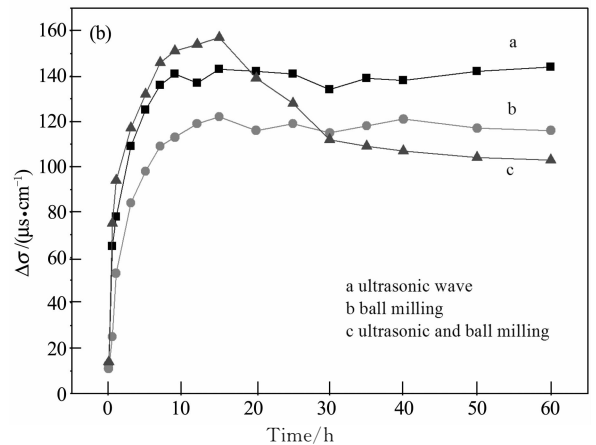


图 5 超声波辅助水溶液球磨反应过程中的荧光强度和电导率 ($x=0.5$)

Fig. 5 The fluorescence intensity and conductivity of the process in different time as $x=0.5$

3 主要结论

1) 通过超声波辅助球磨 60 h, 不通过烧结, 直接制备出粒径为 30 nm 左右的纳米锰镁铁氧体, 并且发现粉末具有一定的团簇结构.

2) 制备的 $\text{Mn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.2, 0.5, 0.8$) 铁氧体的饱和磁化强度分别是 42.49 emu/g、74.22 emu/g 和 64.33 emu/g.

3) 通过测定不同反应条件下溶液的荧光强度和电导率, 表明超声波辅助水溶液球磨具有耦合作用, 可直接制备锰镁铁氧体, 而单独超声和单独球磨则不能生成.

参考文献

- [1] GHODAKE U R, CHAUDHARI N D, KAMBALE R C, *et al.* Initial permeability studies of Mn substituted Mg-Zn ferrites synthesized by oxalate precursors[J]. *Physics Procedia*, 2014, 54: 152-158.
- [2] AKHTAR M N, KHAN M A, RAZA M R, *et al.* Structural, morphological, dielectric and magnetic characterizations of $\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NCZF/MWCNTs/PVDF) nanocomposites for multilayer chip inductor (MLCI) applications[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(10): 15821-15829.
- [3] JOSEPH J, TANGSALI R B, PILLAI V P M, *et al.* Structure and magnetic properties of highly textured nanocrystalline Mn-Zn ferrite thin film[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2015, 456: 293-297.

- [4] SABALE S, JADHAV V, KHOT V, *et al.* Superparamagnetic MFe_2O_4 ($M=Ni, Co, Zn, Mn$) nanoparticles: synthesis, characterization, induction heating and cell viability studies for cancer hyperthermia applications[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2015, 26(3): 1–9.
- [5] WANG X, XU J, WEI X, *et al.* Co-doped Mn-Zn ferrite: synthesis, magnetic properties, and photocatalytic activity under simulated sunlight irradiation[J]. *Materials Focus*, 2014, 3(5): 361–367.
- [6] RAMESH S, SEKHAR B C, RAO P S V S, *et al.* Microstructural and magnetic behavior of mixed Ni-Zn-Co and Ni-Zn-Mn ferrites[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(6): 8729–8735.
- [7] 高朋召, 李冬云, 张小亮, 等. 模板辅助 sol-gel 法制备高比表面积, 高磁性能纳米 $CoFe_2O_4$ 材料[J]. *湖南大学学报(自然科学版)*, 2014, 41(7): 50–55.
GAO P Z, LI D Y, ZHANG X L, *et al.* Synthesis and characterization of nano-sized cobalt ferrite powders with high specific area and magnetic properties in template-assisted sol-gel method[J]. *Journal of Hunan University(Natural Sciences)*, 2014, 41(7): 50–55. (In Chinese)
- [8] GUL I H, ABBASI A Z, AMIN F, *et al.* Structural, magnetic and electrical properties of $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ synthesized by co-precipitation method[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 311(2): 494–499.
- [9] ZHANG C Y, SHEN X Q, ZHOU J X, *et al.* Preparation of spinel ferrite $NiFe_2O_4$ fibres by organic gel-thermal decomposition process[J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2007, 42(1): 95–100.
- [10] ZHAO L, ZHANG H, XING Y, *et al.* Studies on the magnetism of cobalt ferrite nanocrystals synthesized by hydrothermal method[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, 181(2): 245–252.
- [11] ODA K, YOSHIO T, O-OKA K, *et al.* Magnetic properties of $SrFe_{12}O_{19}$ particles prepared by the glass-ceramic method[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1984, 3(11): 1007–1010.
- [12] CHEN D, LI D, KANG Z. Preparation of magnesium ferrite nanoparticles by ultrasonic wave-assisted aqueous solution ball milling [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013, 20(6): 1337–1340.
- [13] CHEN D, LIU H Y, LI L. One-step synthesis of manganese ferrite nanoparticles by ultrasonic wave-assisted ball milling technology[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 134(2): 921–924.
- [14] YUAN Z, CHEN Z, CHEN D, *et al.* Analyses of factors affecting nickel ferrite nanoparticles synthesis in ultrasound-assisted aqueous solution ball milling[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 22: 188–197.
- [15] SHARIFI I, SHOKROLLAHI H. Structural, magnetic and Mössbauer evaluation of Mn substituted Co-Zn ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013, 334: 36–40.
- [16] DERAZ N M, ALARIFI A. Structural, morphological and magnetic properties of nano-crystalline zinc substituted cobalt ferrite system [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 94: 41–47.
- [17] SINGH A K, VERMA A, THAKUR O P, *et al.* Electrical and magnetic properties of Mn-Ni-Zn ferrites processed by citrate precursor method[J]. *Materials Letters*, 2003, 57(5): 1040–1044.
- [18] XIAO R, DIAZ-RIVERA D, HE Z, *et al.* Using pulsed wave ultrasound to evaluate the suitability of hydroxyl radical scavengers in sonochemical systems[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013, 20(3): 990–996.