

熔盐法制备单相 Co_2W 六角铁氧体及电磁性能研究

栗海峰^{1,2}, 龚荣洲¹, 范力仁², 王 鲜¹, 沈 翔², 冯则坤¹

(1. 华中科技大学, 湖北 武汉 430074)

(2. 中国地质大学(武汉), 湖北 武汉 430074)

摘 要: 采用熔盐法制备单相 $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}(\text{Co}_2W)$ 六角铁氧体, 探讨烧结温度、保温时间及熔盐与反应物质量比(R)对产物物相的影响, 研究了 Co_2W 铁氧体的静磁性能及微波吸收性能。结果表明, 单相 Co_2W 合成条件的温度为 $1250\text{ }^\circ\text{C}$, 保温时间为 4 h , 熔盐与反应物质量比 $R=3$ 。 Co_2W 铁氧体比饱和磁化强度、剩余磁化强度和矫顽力分别为 $60.76\text{ (A}\cdot\text{m}^2)/\text{kg}$ 、 $3.78\text{ (A}\cdot\text{m}^2)/\text{kg}$ 和 $70.7\times 79.6\text{ A/m}$ 。与溶胶-凝胶法相比, 熔盐法制备的 Co_2W 铁氧体具有更好的吸波性能。利用熔盐法制备铁氧体是提高以铁氧体为吸收剂的复合材料吸波性能的潜在途径。

关键词: 熔盐法; 六角铁氧体; Co_2W ; 微波吸收性能; 静磁性能

中图分类号: TQ586; TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)11-2053-04

铁氧体具有化学性质稳定、高电阻率、涡流损耗低、高矫顽力及原料丰富、价格低等特点, 被广泛用作永磁材料、微波吸收剂和高密度垂直磁记录介质等。铁氧体按晶体结构分为尖晶石型、磁铅石型(即六角晶型), 石榴石型和钙钛矿型。其中, 六角铁氧体由于具有较高的晶体磁各向异性、较高的电磁参数、较高的磁共振频率等特点, 正成为近年来磁性材料领域的研究热点。

目前制备六角铁氧体的方法主要有传统陶瓷工艺法^[1]、水热法^[2]、溶胶-凝胶法^[3]、熔盐法^[4]等。其中熔盐法是最近几十年刚发展起来的一种新的合成方法, 与传统的固相陶瓷法相比, 熔盐法降低合成温度, 缩短反应时间, 对晶粒取向生长的陶瓷可较好地控制粉体颗粒形貌^[5]。迄今为止, 国内外尚无利用熔盐法合成 Me_2W 型($\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, 其中 Me 为二价金属离子)铁氧体的文献报道。

本实验利用熔盐法制备单相 Co_2W 六角铁氧体, 讨论合成温度、保温时间及熔盐质量与反应物质量比值(R)等对产物物相的影响, 研究了其磁性能及微波吸收性能。

1 实 验

实验原料为 Fe_2O_3 , CoCO_3 , BaCO_3 , NaCl , KCl , 均为 AR 级, 购自上海国药集团化学试剂有限公司。先将原料在电热鼓风干燥箱中 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 24 h , 再利用 QS50 型气流粉碎机分别将其粉碎, 过细筛备用。

按 $\text{Co}_2W(\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27})$ 化学计量比称重 Fe_2O_3 , CoCO_3 , BaCO_3 混合, 按 $0.5\text{NaCl}+0.5\text{KCl}$ (摩尔比 $1:1$) 称取 2 种熔盐, 设 $R=(0.5\text{NaCl}+0.5\text{KCl})$ 熔盐质量/反应物质量。按不同 R 值将反应物和 $(0.5\text{NaCl}+0.5\text{KCl})$ 混合熔盐配比后置入玛瑙罐中, 加入适量无水乙醇, 在 QM-2SP12 型行星式球磨机上 500 r/min 球磨 16 h 混匀后烘干, 置入带盖刚玉坩埚, 于高温炉内一定温度下保温一定时间, 待炉温自然冷却至常温, 将反应产物取出, 用蒸馏水洗涤数次, 直至使用 AgNO_3 检测无 Cl^- , 将所得产物烘干即得铁氧体粉末样品。

采用荷兰帕纳科公司(PANalytical B.V.)X'PertPRO Dy2198 型 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\text{ 18 nm}$)对制备样品进行物相分析, 管电压为 40 kV , 管电流 100 mA , 扫描范围 $25^\circ\sim 65^\circ$, 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$; 采用 FEI 香港有限公司生产的 Nova400NanoSEM 观察铁氧体颗粒形貌; 采用 Lake Shore 7309 振动磁强计测量粉末样品的饱和磁化强度 M_s 、剩余磁化强度 M_r 和矫顽力 H_c ; 将石蜡与粉末样品按质量比 $40:60$ 、 $30:70$ 、 $20:80$ 混匀制备同轴环, 内径为 3.0 mm , 外径为 7.0 mm , 高度为 3.4 mm 。利用 Agilent 8722ES 矢量网络分析仪测量复介电常数($\epsilon_r=\epsilon'-j\epsilon''$)和复磁导率($\mu_r=\mu'-j\mu''$), 测试频率范围为 $2.0\sim 18\text{ GHz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 合成温度对产物相组成的影响

图 1 为参数 $R=3$ 时, 熔盐反应分别在 $800\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$

收到初稿日期: 2009-02-27; 收到修改稿日期: 2009-06-29

作者简介: 栗海峰, 男, 1970 年生, 博士研究生, 讲师, 中国地质大学(武汉)材化学院, 湖北 武汉 430074, 电话: 027-67883731, E-mail: lhfcug@yahoo.com.cn

煅烧 2 h 所得产物 XRD 图谱。煅烧温度为 800 °C 时, 合成产物为 BaM(BaFe₁₂O₁₉)单相, 衍射峰尖锐, 说明此条件下 BaM 相已发育较完整。当煅烧温度为 900~1100 °C 时, 合成产物均为 BaM 和 Co₂Y(Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂)两相共存的复合铁氧体。同时说明 Y 相的生成温度在 800~900 °C 之间, 且随煅烧温度的升高, 其衍射峰强度稍有加强。当煅烧温度达到 1200 °C 时, 合成产物为以 Co₂Z(Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁)为主晶相, 少量 Co₂W(BaCo₂Fe₁₆O₂₇)和极少量 Co₂Y 的三相共存复合铁氧体。说明在 1100~1200 °C 范围内, BaM 和 Co₂Y 相转变为 Co₂Z 和 Co₂W。Co₂Z 的生成机制为 M+Y=Z, Co₂W 则可能是熔盐中溶解的 CoO 及 Fe₂O₃ 与 M 相反反应生成。图 1 结果表明熔盐法合成单相 Co₂W 的温度必须高于 1200 °C, 这与固相陶瓷法制备 Co₂W 是一致的^[6]。

2.2 保温时间对产物相组成的影响

图 2 为参数 R=3 时, 熔盐反应在 1250 °C 分别进行 2, 3, 4 h, 所得产物 XRD 图谱。由图 2 知, 反应保温时间对 Co₂W 单相的形成至关重要。煅烧温度为 1250 °C, 当保温 2~3 h 时, 反应产物均为 Z+W+Y 相, 以 Z 为主晶相, 少量的 W 和 Y 相存在。但延长保温时间至 3 h, W 相衍射峰明显增强, 说明 W 相的量在增加。当保温时间延长至 4 h, 产物中仅 W 相存在。

2.3 熔盐与反应物质量比 R 对产物相组成的影响

图 3 为 1250 °C 保温 4 h, 熔盐与反应物质量比 R 改变时, 所得产物 XRD 图谱。从图 3 可知, 熔盐与反应物质量比 R 对 Co₂W 单相的生成有重要影响。R=2 时, 合成产物是以 Z 相为主晶相, 少量 W 相和极少量 Y 三相共存的复合铁氧体。当 R=3 时, 产物相为 W 单相。当 R=4, 5 时, 合成产物为 M+Y 复合铁氧体。R 大于 3, W 单相铁氧体相转变为 M+Y。故合成 Co₂W 单相铁氧体时, 适宜的熔盐与反应物质量比 R=3。

2.4 磁性能

室温下熔盐法合成的单相 Co₂W 铁氧体样品的磁滞回线如图 4 所示。

从图 4 可看出, 所测得的磁滞回线呈对称“S”型, 且磁滞回线为几乎过坐标原点的、基本重合的曲线, 几乎没有磁滞现象。图 4 内插图为外加磁场在 (-300~300) × 79.6 A/m 部分的放大图。可知, 虽有剩磁和矫顽力存在, 但数值非常小, 剩余磁化强度和矫顽力分别为 3.78 (A·m²)/kg 和 70.7 × 79.6 A/m, 故利用熔盐法制得的 Co₂W 样品具有超顺磁性。同时, 所制 Co₂W 样品具有较强的磁性, 其比饱和磁化强度达 60.76 (A·m²)/kg。

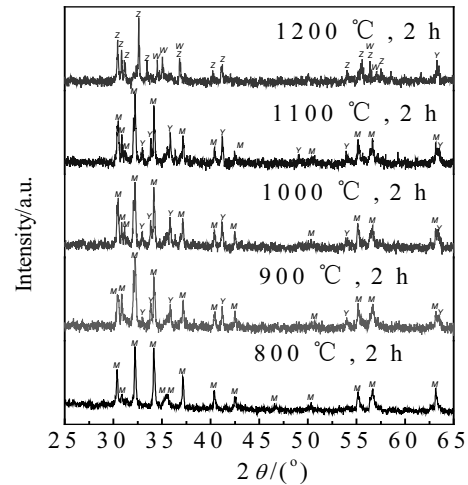


图 1 800~1200 °C, 2 h 煅烧产物的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of samples fired to 800~1200 °C for 2 h (with R=3)

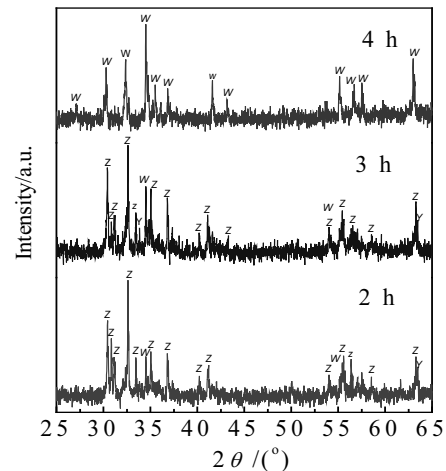


图 2 1250 °C 不同保温时间熔盐反应产物的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of samples fired at 1250 °C for 2, 3 and 4 h (with R=3)

2.5 电磁波吸收性能

根据传输线理论, 垂直波入射到附于良导体上的单层材料表面的反射系数 $R_L(\text{dB})$ ^[7]表示为

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r} \tanh \left\{ j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right\}} \quad (1)$$

$$R_L = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (2)$$

式中: Z_{in} 为输入阻抗; Z_0 为自由空间阻抗; f 为电磁波频率; c 为光速; d 为吸波材料厚度; 显然, 反射系数是一负值, 且反射系数越小, 吸波材料的吸波性能越好。图 5 是根据 Agilent 8722ES 矢量网络分析仪所测复介电常数 ($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$) 和复磁导率 ($\mu_r = \mu' - j\mu''$) 以及式(1)、(2)

计算的 Co₂W-石蜡复合材料中 Co₂W 含量为 60%(质量分数,下同),70%,80%时不同厚度的反射系数。由图 5 可知,随着复合材料中 Co₂W 铁氧体量的增加,其吸波性能越好且吸波层厚度 d 减小。Co₂W 含量(y)为 60%,70%,80%的 Co₂W-石蜡复合材料最大反射损耗分别为 -11.43、-15.54 和 -18.53 dB,对应的吸波层厚度 d 分别为 2.5,2.0 和 2.0 mm。图 5 结果可据此解释:当电磁波垂直入射到附于良导体上的单层吸波材料表面,一部分由空气-吸波剂界面反射,一部分由吸波剂-金属界面反射,两反射波并不协调,在空气-吸波剂界面满足 $d=\lambda_0/(4|\mu_r||\epsilon_r|)^{[8]}$,其中: $\lambda_0=c/f$ 为入射波在自由空间的波长;而 $|\mu_r|$ 与 $|\epsilon_r|$ 为复磁导率($\mu_r=\mu'-j\mu''$)及复介电常数($\epsilon_r=\epsilon'-j\epsilon''$)的模。根据 $d=\lambda_0/(4|\mu_r||\epsilon_r|)$,增加复合材料中铁氧体的含量即是增加 $|\mu_r||\epsilon_r|$ 值^[9],故吸波层厚度 d 减小。

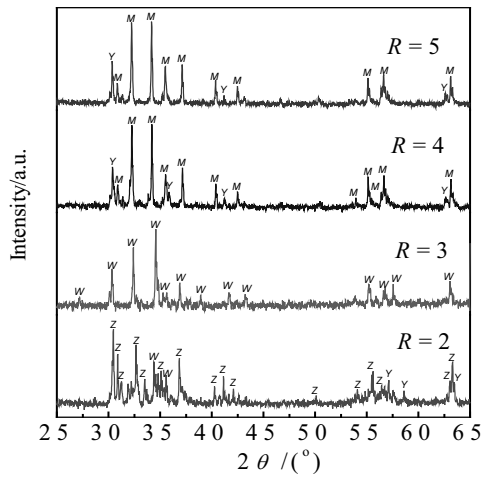


图 3 不同熔盐与反应物质量比 R 的产物 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of samples fired at 1250 °C for 4 h with the different R parameters

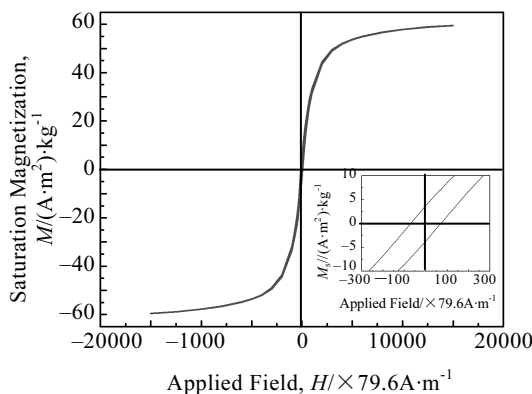


图 4 室温下 Co₂W 铁氧体的磁滞回线
Fig.4 H - M hysteresis loops at room temperature of the Co₂W powder; below-right insert of Fig.4 shows hysteresis loop of low field

图 6 为 Co₂W 含量 80%复合材料的反射损耗。由图 6 可知,Co₂W 铁氧体含量相同的复合材料,随着吸波层厚度 d 的增大,吸收性能下降且 $R_L < -10$ dB 的带宽逐渐变小,同时其最小反射系数对应频率 f_m 向低频移动。吸波层厚度为 2.0、2.5 和 3.0 mm 时对应 $R_L < -10$ dB 的带宽分别为 11.0~15.0、9.0~11.0 及 8.0~8.0 GHz, f_m 分别为 12.5、10.0 和 8.0 GHz。在吸波材料的实际应用中,需同时满足“薄、轻、宽、强”的要求,故吸波层厚度是一个非常重要的因素。对一定的吸波材料,当匹配频率高于截止频率时,吸波材料存在一个匹配厚度^[10],当厚度小于或大于匹配厚度时,材料的吸收性能就会下降。又由 $d=\lambda_0/(4|\mu_r||\epsilon_r|)$ 知:吸波层厚度 d 反比于频率 f ,故 d 增大时而 f 减小。

表 1 为本研究以及文献报道的 Co₂W 铁氧体的吸波性能。从表 1 可知,利用熔盐法制备的单相 Co₂W 铁氧体与利用溶胶-凝胶法制备的单相 Co₂W 铁氧体在

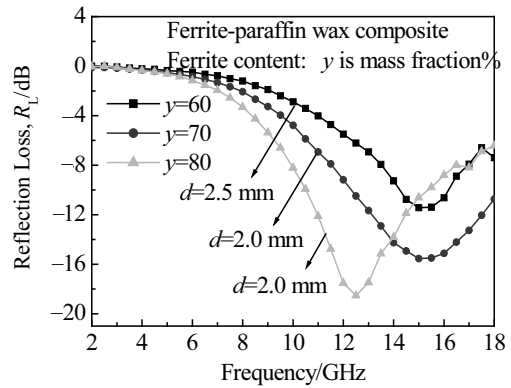


图 5 不同 Co₂W 含量复合材料的反射损耗
Fig.5 Dependence of reflection losses (R_L) on the frequency observed in paraffin wax composite materials with 60~80 mass fraction% BaCo₂Fe₁₆O₂₇ (Co₂W) ferrite

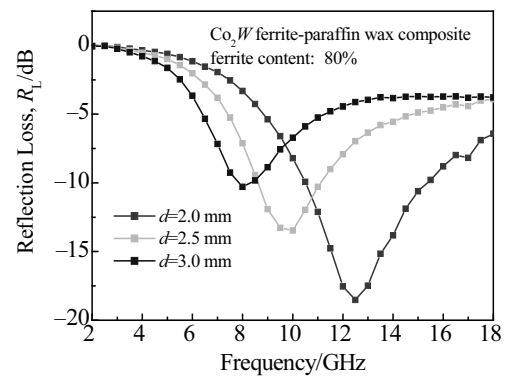


图 6 Co₂W 含量 80%复合材料的反射损耗
Fig.6 Variation of R_L on the frequency of 80% BaCo₂Fe₁₆O₂₇ (Co₂W) ferrite-paraffin wax composite materials

$R_L < -10$ dB, 带宽大致相同的情况下, 前者的吸波性能($R_L = -18.53$ dB)远大于后者($R_L = -12.9$ dB)。获得高性能吸波材料的关键在于吸收剂, 除吸收剂颗粒含量及聚集状态以外, 吸收剂的粒度与颗粒形状无疑将直接影响到吸收剂的电磁参数和散射效应, 从而影响其吸波性能。图 7 为熔盐法制备的 Co_2W 铁氧体 FESEM 照片。由图 7 可知, 熔盐法制得的 Co_2W 铁氧体具有明显的六角片状结构, 特别是具有较细的颗粒尺寸, 普遍在 500 nm 以下。这可能是熔盐法所制 Co_2W 铁氧体具有更好吸波性能的原因。

表 1 $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ 铁氧体的吸波性能

Table 1 Electromagnetic wave absorption properties of 80% Co_2W

<i>W</i> -paraffin wax composites reported in the literature		
Preparation method	Sol-gel	Molten salt method
Minimum R_L /dB	-12.90	-18.53
f_m (minimum R_L)/GHz	15.4	12.5
$R_L < -10$ dB bandwidth/GHz	12.7~16.5	11.0~15.0
Reference	[11]	In this study

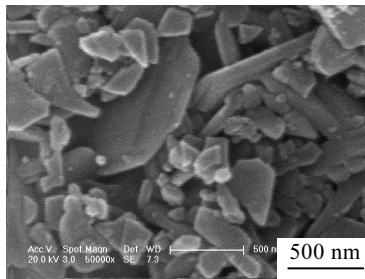


图 7 Co_2W 铁氧体的 FESEM 照片

Fig.7 FESEM image of Co_2W ferrite particles

3 结 论

1) 采用熔盐法制备单相 Co_2W 六角铁氧体, 其合成条件为: 温度 1250 °C, 保温时间 4 h, 熔盐与反应物质量比 $R=3$ 。

2) 熔盐合成的单相 Co_2W 铁氧体具有良好软磁特性, 其比饱和磁化强度、剩余磁化强度和矫顽力分别为 60.76 ($\text{A}\cdot\text{m}^2$)/kg、3.78 ($\text{A}\cdot\text{m}^2$)/kg 和 70.7×79.6 A/m。

3) 利用熔盐法与溶胶-凝胶法制备的单相 Co_2W 铁氧体在 $R_L < -10$ dB 的带宽大致相同的情况下, 熔盐法所制 Co_2W 铁氧体吸波性能更好。

参考文献 References

[1] Li Z W *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2007, 310: 145
 [2] Wang Jing *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2006, 268: 186
 [3] Zhang Haijun *et al.* *Mater Sci and Engi*[J], 2001, B84: 252
 [4] LI Haifeng *et al.* *Advanced Materials Research*[J], 2009, 66: 69
 [5] Yoshihiro Hayashi, Toshio Kimura, Takashi Yamaguchi. *J Mater Sci*[J], 1987, 21: 2876
 [6] Wohlfarth E P. *Ferromagnetic Materials*[M]. New York: North-Holland Publishing Company, 1982: 403
 [7] Sugimoto S *et al.* *IEEE Trans Magn*[J], 1999, 35: 3154
 [8] Yusoff A N *et al.* *J Appl Phys*[J], 2002, 92: 876
 [9] Abbas S M *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2007, 309: 20
 [10] Zhang Yougang(张友刚). *Magnetic Materials(磁性材料)*[M]. Chengdu: Chengdu Telecommunication Engineering College Press, 1981: 224
 [11] Guozhu Shen *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2006, 301: 325

Synthesis and Properties of Co_2W Hexaferrites Prepared by Molten Salt Method

Li Haifeng^{1,2}, Gong Rongzhou¹, Fan Liren², Wang Xian¹, Shen Xiang², Feng Zekun¹

(1. Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(2. China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: The Ba-hexaferrite powders, $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}(\text{Co}_2\text{W})$, were synthesized by the molten salt method using $\text{NaCl}+\text{KCl}$ mixture. The effects of sintering temperature, holding time and the ratio (R) of molten salt to reactant weight on the product phase were discussed. At the same time, the microwave absorption properties and static magnetic properties of Co_2W were investigated. The results showed that the Co_2W single phase was successfully fabricated in the condition of $R=3$, at a calcinations temperature of 1250 °C in air for 4 h. The saturation magnetization (M_s), the remanent magnetization (M_r) and the coercivity (H_c) of the Co_2W ferrite are 60.76, 3.78 ($\text{A}\cdot\text{m}^2$)/kg and 70.7×79.6 A/m, respectively. Compared to sol-gel method, an excellent microwave absorption properties with majorbiggish improvement was obtained for the Co_2W ferrite using the molten salt method, which could be a potential way to enhance the properties of the composites filled with hexagonal ferrite powders for electromagnetic applications.

Key words: molten salt method; hexaferrite; Co_2W ; microwave absorption properties; static magnetic properties

Biography: Li Haifeng, Candidate for Ph. D., Lecturer, Faculty of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, P. R. China, Tel: 0086-27-67883731, E-mail: lhfcug@yahoo.com.cn