

# 镧六方铁氧体 $\text{LaBa}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_9$ 的制备与表征

甘树才<sup>1,2</sup> 洪广言<sup>2\*</sup> 张 军<sup>1</sup> 车 平<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 长春科技大学 长春; <sup>2</sup> 中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理开放实验室 长春 130022)

关键词 稀土六方铁氧体, 制备, 溶胶-凝胶法

中图分类号: O611.4

随着电子工业的发展,在国防及其他领域中微波技术得到普遍应用.但微波辐射对人类健康存在着不可忽视的危害.因而研制性能优良的吸波材料不仅对国防科技的隐身技术,而且对保证人体健康都有着十分重要的意义.自从 1956 年 Philips 实验室研制出六方晶系结构的铁氧体以来<sup>[1]</sup>,已有大量文献报道铁氧体磁性材料在微波吸收方面的重要作用<sup>[2~6]</sup>.稀土元素是具有优良磁性能的吸波材料,Chen 等<sup>[7]</sup>和 Roh 等<sup>[8]</sup>分别报道过掺杂稀土元素的尖晶石型及钙钛矿型铁氧体.本文利用溶胶-凝胶法合成了掺杂稀土元素镧的磁铅石型系列铁氧体材料 ( $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_9$ ,  $x = 0.00 \sim 0.20$ ).并用 XRD、SEM 和热分析等方法测试了其结构、形态及性能.值得指出的是在溶胶中加入一定量的聚乙二醇,由于高分子格架的网格作用,能显著地增加溶胶的稳定性和胶粒的分散性.

分别按化学计量比混合硝酸钡 (GR)、氧化镧 (SP) (预先用少量硝酸 (GR) 溶解) 和硝酸铁 (GR) 的水溶液于烧杯中, ( $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_2\text{O}_9$ ,  $x = 0.00, 0.50, 0.10, 0.20$ ),按金属离子与柠檬酸的摩尔配比为 13:20 加入柠檬酸溶液,为增强溶胶的稳定性和分散性,在混合溶液中加入一定量的聚乙二醇 (PEG),调节溶胶的 pH 值约为 6.0,电磁搅拌均匀.低温蒸发至形成凝胶并继续在 110℃ 干燥.而后移入刚玉坩锅中,置高温炉中 950℃ 煅烧 3 h.

DTA 和 TGA 分析用 DT-30 型热分析仪 (日本岛津公司),升温速率 10℃/min,空气流量 50 mL/min; XRD 分析用 XD-3 型 X 射线衍射分析仪 (日本岛津公司),工作电压 40 kV,电流 30 mA,扫描速度 4°/min; SEM 分析用 JEM-2000FX 分析型透射电子显微镜 (日本电子公司),点分辨率 0.34 nm,线分辨率 0.14 nm,加速电压 200 kV.

## 结果与讨论

组成溶胶的原料不仅要按化学计量加入,而且所加入的金属盐、有机络合剂和稳定剂只能对溶胶起稳定作用.经大量实验后,确定最佳条件为金属离子选用硝酸盐或氯化物,金属离子与柠檬酸的摩尔配比为 13:20.溶胶酸度过大,不利于金属离子与柠檬酸络合,酸度过小 ( $\text{pH} > 7$ ),出现氢氧化物沉淀,因此实验确定适宜酸度 pH 值为 6.0.

干凝胶进行 DTA 和 TGA 分析的结果如图 1 所示.图中可见凝胶分别在 197

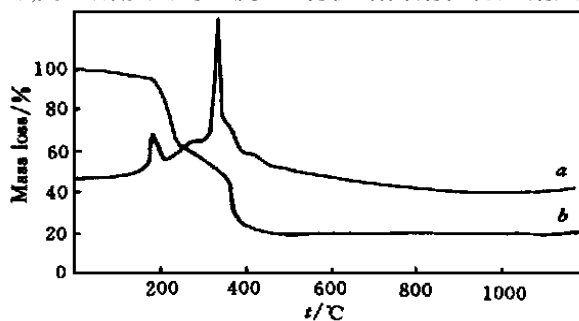


Fig. 1 DTA(a) and TGA(b) curves of samples

℃、296℃、352℃和 444℃有放热峰,并且相应地伴随有质量损失现象. 据此可以推断第 1 个放热峰为干凝胶中聚乙二醇的氧化分解,随后为柠檬酸与金属配合物中柠檬酸的氧化分解放热峰,最后是碳酸铁的热分解峰.

固定焙烧时间为 3 h,焙烧温度自 600℃变化到 1000℃和固定焙烧温度为 950℃,焙烧时间自 1 h 变化到 4 h,获得样品的 XRD 谱图如图 2 所示.

从图 2(a)可以看出: 焙烧温度为 600℃时,只有少量的  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  生成,大部分是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,随着焙烧温度的升高,  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  的量增加,到 950℃时已完全转变为六方铁氧体. 从图 2(b)可知,焙烧时间在 1~ 2 h 之间时,仍有部分  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  存在,3 h 以后才得到纯相.

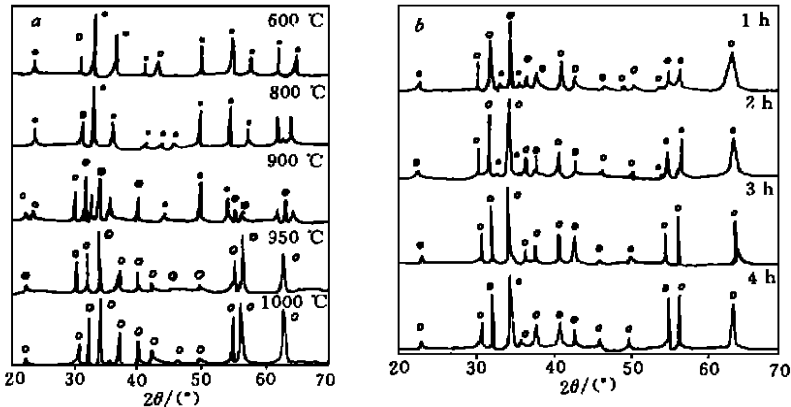


Fig. 2 XRD patterns of samples  
●:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; ○:  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$

称取一定量的稀土六方铁氧体粉末样品用 6 mol/L HCl 溶解,重铬酸钾容量法测定 Fe,火焰原子吸收光谱法(日立公司 Z-8000 型原子吸收光谱仪)测定 Ba 和 La,吸收线波长分别为 553. 6 和 550. 1 nm. 测定结果列于表 1.

Tab. 1 Chemical composition of La hexaferrite

| Ba %   | La %  | Fe %   | $m(\text{BaO}) : m(\text{La}_2\text{O}_3) : m(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ | Chemical formula                                                                 |
|--------|-------|--------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| 12. 31 | 0. 00 | 60. 27 | 0. 90: 0. 000: 5. 40                                                  | $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$                                        |
| 11. 75 | 0. 69 | 60. 30 | 0. 86: 0. 025: 5. 40                                                  | $0. 96\text{BaO} \cdot 0. 028\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ |
| 11. 08 | 1. 24 | 60. 33 | 0. 81: 0. 045: 5. 40                                                  | $0. 90\text{BaO} \cdot 0. 050\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ |
| 10. 46 | 1. 89 | 60. 25 | 0. 76: 0. 068: 5. 40                                                  | $0. 84\text{BaO} \cdot 0. 076\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ |
| 9. 81  | 2. 57 | 60. 37 | 0. 71: 0. 093: 5. 41                                                  | $0. 79\text{BaO} \cdot 0. 103\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ |

由表 1 数据可知: 制备的系列稀土铁氧体的化学组成与  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  的理论值基本吻合.

扫描电镜分析结果如图 3 所示. 由图 3 可以清楚地看到: 制备的铁氧体为六方体形状,颗粒均匀性和分散性好,平均粒径小于  $1\mu\text{m}$ .

综合 XRD SEM DTA 和 TGA 等测试结果可知,稀土元素的摩尔数为钡元素的 5%~ 20% 时得到单相,且微晶粒径小于  $1\mu\text{m}$ .

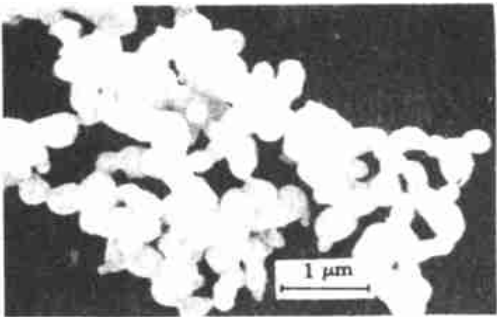


Fig. 3 SEM micrograph of a La hexaferrite

## 参 考 文 献

- 1 Jonker G H, Wijn H P, Braun P B. *Phil Techn Rev*, 1956, **18**: 145
- 2 Pullar R C, Taylor M D, Bhattacharya A K. *J Mater Sci*, 1997, **32**( 2): 349
- 3 Cho S B, Kang D H, Oh J H. *J Mater Sci*, 1996, **31**(9): 4719
- 4 Sankaranarayanan V K, Khan D C. *J Magn Magn Mater*, 1996, **153**: 337
- 5 Kaczmarek W A. *J Mater Sci*, 1996, **31**( 17): 5271
- 6 Ataie A, Piramoon M R, Harris I R, *et al.* *J Mater Sci*, 1995, **30**(22): 5600
- 7 Chen Y J, Liu P S, Jin Z M. *J Mater Sci Lett*, 1995, **14**( 14): 998
- 8 Roh K S, Ryu K H, Yo C H. *J Mater Sci*, 1995, **30**(5): 1245

## Preparation and Characterization of Hexagonal Ferrite $\text{La Ba}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$

GAN Shu-Cai<sup>1,2</sup>, HONG Guang-Yan<sup>2</sup>, ZHANG Jun<sup>1</sup>, CHE Ping<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>*Changchun University of Science and Technology, Changchun;*

<sup>2</sup>*Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)*

**Abstract** Hexagonal ferrite samples of  $\text{La Ba}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $x \leq 0.2$ ) have been prepared by a sol-gel method. The composition ratios of the samples were confirmed by atomic absorption spectrometry and chemical analysis. The results of XRD, DTA, TGA and SEM showed that the samples have the same crystal structure as barium ferrite, with grain sizes being less than  $1\mu\text{m}$ .

**Keywords** rare earth hexagonal ferrite, preparation, sol-gel method