

Effect of Calcination Temperature on the Microstructure of NiFe₂O₄ Nanopowder Synthesized by Low Temperature Solid-State Reaction

Zhigang Zhang, Jianrong Xu, Xiao Zhang, Junfei Ma

School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang Liaoning
Email: zhangzg@smm.neu.edu.cn

Received: Jan. 27th, 2015; accepted: Feb. 19th, 2015; published: Feb. 25th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

NiFe₂O₄ nanopowders were prepared by low temperature solid-state reaction. The effect of calcination temperature on the microstructure of NiFe₂O₄ nanopowder was investigated in details. The as-obtained powders were characterized by XRD, SEM and TEM. The results show that the reflection peaks enhance and become sharper as the calcination temperature increases, indicating the improvement of crystallinity and grain size. The grain growth activation energy of NiFe₂O₄ during calcination was 14.76 kJ·mol⁻¹, implying that the principal transmission mechanism was interfacial diffusion. As the calcination temperature increases, the incubation period shortens; the growth rate increases, the characteristic of particle polygonization becomes obvious and the grains grow up evidently.

Keywords

NiFe₂O₄, Nanopowder, Low Temperature Solid-State Reaction, Calcination Temperature

煅烧温度对低温固相合成NiFe₂O₄纳米粉显微组织结构的影响

张志刚, 徐建荣, 张 啸, 马俊飞

东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳
Email: zhangzg@smm.neu.edu.cn

收稿日期: 2015年1月27日; 录用日期: 2015年2月19日; 发布日期: 2015年2月25日

摘 要

采用低温固相合成法制备NiFe₂O₄纳米粉, 重点研究煅烧温度对分析物相与形貌的影响。通过XRD、SEM和TEM对所得粉体进行表征。研究表明: 随着煅烧温度的提升, 衍射峰强度逐渐增强, 衍射峰逐渐变得尖锐, 粉体的结晶度变好, 粉体的平均晶粒尺寸增大; NiFe₂O₄晶粒在煅烧过程中的晶粒长大活化能为14.76 kJ·mol⁻¹, 晶粒长大主要以界面扩散为主; 煅烧温度提升, 潜伏期变短, 晶粒生长速率增大, 颗粒多边形化特征明显, 颗粒明显长大。

关键词

NiFe₂O₄, 纳米粉, 低温固相反应, 煅烧温度

1. 引言

NiFe₂O₄ 是微波、电工等领域常用的软磁铁氧体材料[1] [2]。由于纳米材料具有独特的物理化学性能, 与块体材料相比, 其光、电、磁、热等性能有较大的不同, 因此近年来对纳米尺度 NiFe₂O₄ 尖晶石粉体的制备技术及性能有了一定的研究。目前制备 NiFe₂O₄ 尖晶石纳米粒子的主要方法有溶胶-凝胶法[3]、水热法[4]、共沉淀法[5]等。低温固相反应法是近年来迅速发展起来的纳米材料合成领域的一个小小分支, 该方法具有不使用溶剂、高选择性、高产率、污染少、节省能源、合成工艺简单等优点[6], 符合当今社会绿色化学发展的要求, 因而成为纳米材料合成方法的一个重要选择。

煅烧温度对粉体的相组成、粒径分布和形貌具有重大影响。改变煅烧温度能够影响热处理过程中反应驱动力, 从而影响成核速率和晶体生长速率, 进而影响到粉体的晶粒大小与形貌。本文采用低温固相合成法制备 NiFe₂O₄ 纳米粉, 以 NaCl 为分散剂, 先通过研磨反应制备先驱体, 再将先驱体在一定温度下煅烧保温即得到 NiFe₂O₄ 纳米粉。重点考察煅烧温度对分析物相与形貌的影响, 为制备工艺优化提供数据参考和理论依据。

2. 实验方法与过程

采用低温固相反应法合成 NiFe₂O₄ 纳米粉。首先将反应物 FeSO₄·7H₂O、NiSO₄·6H₂O 和 NaOH 以及分散剂 NaCl 分别充分研细, 以增加反应物的相互接触面积, 增强反应活性; 按 FeSO₄·7H₂O:NiSO₄·6H₂O:NaOH 摩尔比为 2:1:6 称取原料 50 g 和占总质量 20% 质量分数的分散剂 NaCl 置于玛瑙研钵中, 充分混合, 均匀用力研磨, 随着研磨的进行, 开始阶段反应剧烈, 反应物中的结晶水析出, 由开始的浅绿色粉末状变为棕黑色黏液状, 并且有少量的水蒸气产生, 约 10 min 后反应趋于缓和, 慢慢地由黏液状变为黏块状, 继续研磨后变干, 最后得到棕褐色块状先驱体。然后将先驱体分别在 600℃、700℃、800℃ 和 900℃ 煅烧保温 1 小时后洗涤干燥得到 NiFe₂O₄ 粉体。采用荷兰 PANalytical 公司生产的 X' Pert Pro 型粉末 X-射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析, 采用 Cu 靶, 步长为 0.02, 电流为 40 mA, 电压为 40 KV。采用日本 SHIMADZU 公司生产的 SSX-550 型扫描电子显微镜(SEM, 加速电压为 15 kV)和美国 FEI 公司生产的 Tecnai G²20 型透射电子显微镜(TEM, 加速电压为 200 kV)表征所得粉体的形貌。

3. 结果与讨论

3.1. 煅烧温度对粉体物相的影响

图 1 为不同煅烧温度下得到样品的 XRD 图谱。从图中可以得知,不同温度下煅烧得到的样品的衍射峰均与 NiFe₂O₄ 标准卡片 XRD 图谱相(JCPDS No. 01-086-2267)相一致,说明不同温度下煅烧得到的粉末均属于立方晶系,属于 Fd3m 空间群。同时,随着煅烧温度的提升,衍射峰强度逐渐增强,衍射峰逐渐变得尖锐,晶化特征逐渐加强,说明粉体的结晶度变好,粉体的晶粒尺寸增大。

对于纳米材料,可以用谢乐(Scherrer)公式[7]来计算平均晶粒尺寸。谢乐公式表达式如下所示:

$$d = \frac{B\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

其中 d 为平均晶粒尺寸, nm; B 为 Scherrer 常数,在本实验中等于 0.89; λ 为 X-射线(Cu K α)波长,为 0.154056 nm; β 为积分半高宽度(弧度制 rad); θ 为衍射角。

根据 XRD 图谱中样品最强衍射峰(311),采用谢乐公式(式 1)计算不同煅烧温度下粉体的晶粒尺寸,计算结果如表 1 所示。结果表明,煅烧温度从 600℃ 增至 800℃ 时,晶粒尺寸仅从 28.0 nm 增加到 41.0 nm,但煅烧温度达到 900℃ 时,晶粒尺寸急剧增大,达到 80.1 nm,几乎增长一倍。

由晶体生长动力学理论可知[8] [9],物质晶化过程中晶粒生长速率为:

$$v = A \left[\exp(-E/(RT)) \right] \left[1 - \exp(-\Delta F_2/(RT)) \right] \quad (2)$$

其中: v 为晶粒生长速率; A 为常数; E 为晶粒长大激活能; R 为理想气体常数; T 为热力学温度; ΔF_2 为非晶态与晶态之间摩尔自由能差。一般情况下,相变驱动力很大,即 $\Delta F_2 \geq RT$ 。假设晶粒以恒速生长,则式(2)可以简化为

$$D \propto \exp[-E/(RT)] \quad (3)$$

当热处理时间相同时,式(3)可以写为

$$D = C \exp[-E/(RT)] \quad (4)$$

两边同时取自然对数,得到如下表达式:

$$\ln D = -\frac{E}{RT} + \ln C \quad (5)$$

其中 D 为晶粒尺寸, C 为常数。从式(4)可知,晶粒尺寸 D 与 $1/T$ 呈指数关系。从式(5)可以得知, $\ln D$ 与 $1/T$ 成线性关系,斜率为 $-E/R$ 。计算出各温度下的 $\ln D$ 数值,绘制出 $\ln D \sim 1/T$ 关系曲线,可得到直线的斜率值 S ; 然后根据 $S = -\frac{E}{R}$ 可计算出热处理过程中晶粒长大的活化能 E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。考虑到煅烧温度为 900℃ 时晶粒异常长大,因此煅烧温度只考虑 600℃、700℃ 和 800℃ 这三个温度。图 2 为 NiFe₂O₄ 晶粒生长拟合曲线,其中斜率 S 为 -1774.94。根据 $E = -SR$ 计算得到 NiFe₂O₄ 晶粒在煅烧热处理过程中的晶粒长大活化能为 14.76 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这表明热处理过程中晶粒长大主要以界面扩散为主[10]。

3.2. 煅烧温度对粉体形貌的影响

图 3 和图 4 分别为不同煅烧温度下所得样品的 TEM 和 SEM 照片。煅烧温度为 600℃ 时,相对独立的颗粒大小相对比较均衡,颗粒主要呈圆球形,粒径分布相对较窄,颗粒粒径主要分布在 10~45 nm 之间;有部分非晶形的物质连成一片,在 TEM 照片中特别明显,形成一片黑团块,其他非晶形的物质分散在独立的颗粒之间,加大颗粒间的团聚。煅烧温度为 700℃ 时,颗粒分布相对较广,小颗粒主要呈球形,有些小颗粒相互聚集成颗粒团,大颗粒主要是多面体形状。当煅烧温度提升到 800℃,颗粒主要呈多面体

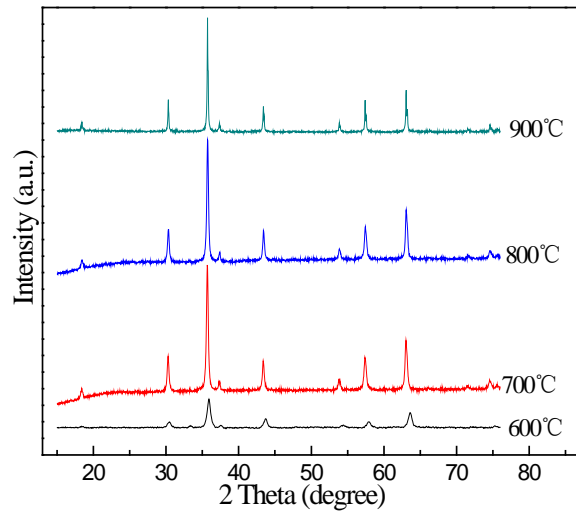


Figure 1. XRD patterns of samples prepared by various calcination temperatures

图 1. 不同煅烧温度下试样的 XRD 图谱

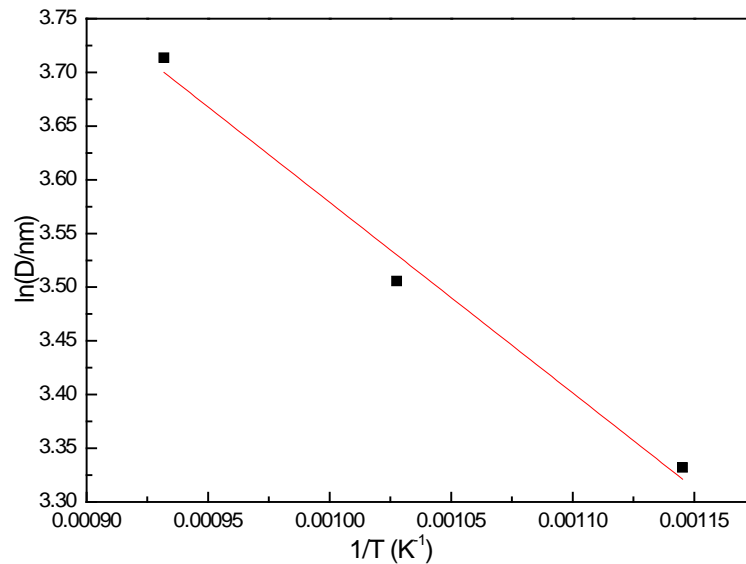


Figure 2. Fitting curve for grain growth of NiFe₂O₄ nanocrystalline

图 2. NiFe₂O₄ 晶粒生长拟合曲线

Table 1. The crystallite sizes of NiFe₂O₄ powders under different calcination temperatures

表 1. 不同煅烧温度下粉体的晶粒尺寸

煅烧温度/°C	600	700	800	900
晶粒尺寸/nm	28.0	33.3	41.0	80.1

形状，颗粒粒径分布相对较窄，主要在 30~60 nm 之间，颗粒分散性相对较好。煅烧温度达到 900°C 时，颗粒明显长大，部分颗粒粒径超过 100 nm，颗粒多边化明显。

多组分固相化学反应开始于两相的直接接触部分，反应产物层一旦生成，为了使反应继续进行，反应物需要以扩散方式通过生成物层进行物质传输，而这种扩散对大多数固体是较慢的，而温度对物质的扩散起着至关重要的作用。温度越高，物质扩散速率越快。反应物只有集积到一定大小时才能成核，并

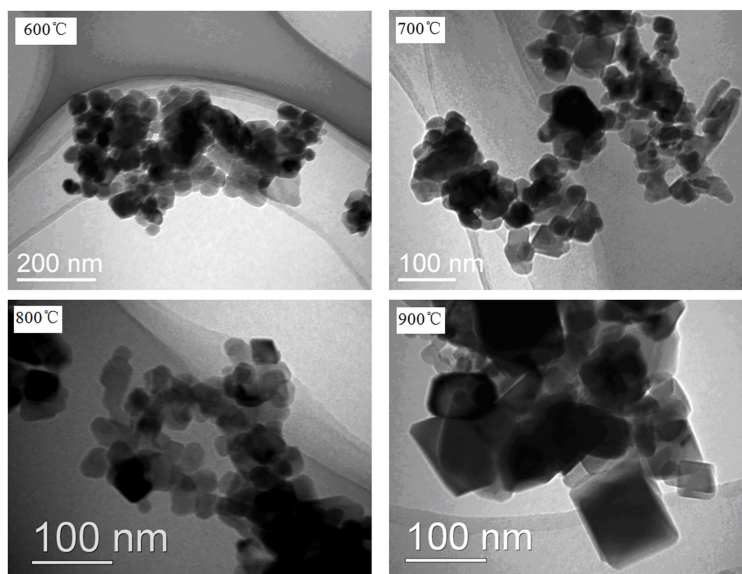


Figure 3. Fitting curve for grain growth of NiFe₂O₄ nanocrystalline
图 3. NiFe₂O₄ 晶粒生长拟合曲线

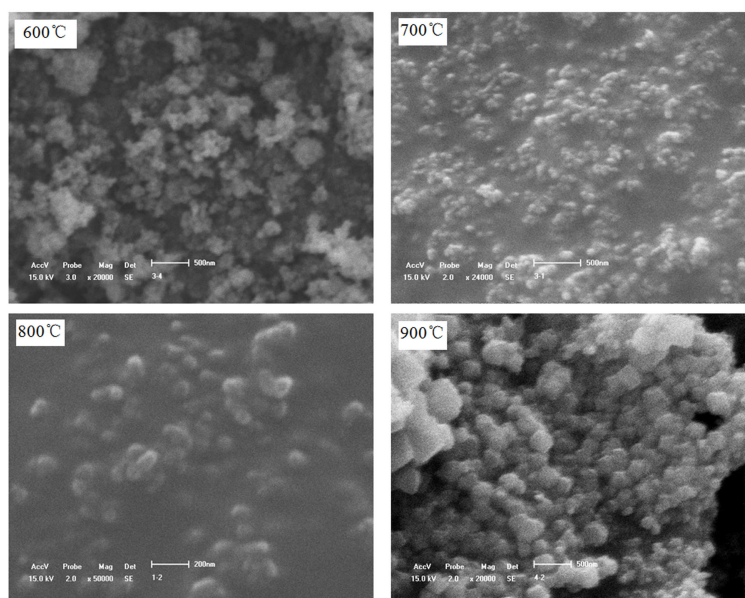


Figure 4. SEM photos of samples prepared by various calcination temperatures
图 4. 不同煅烧温度下试样的 SEM 照片

且成核需要一个温度，低于某一温度 T_n ，反应则不能发生，只有高于 T_n 时反应才能进行。这种固体反应物间的扩散及产物成核过程便构成了固相反应特有的潜伏期[6]。这两种过程均受温度的显著影响，温度越高，扩散越快，产物成核越快，反应的潜伏期就越短；反之，则潜伏期就越长。当低于成核温度 T_n 时，固相反应就不能发生。

煅烧温度为 600°C 时，反应温度低，反应驱动力小，晶粒生长缓慢，颗粒主要呈球形，并存在大量微晶，团聚严重。在煅烧温度为 700°C 时，温度相对较低，反应驱动力相对较小，物质扩散相对较慢，潜伏期较长，晶粒生长速率不一致，先生成的晶粒以迁移方式相互聚集，通过晶界迁移方式长大成大颗

粒并且多边化, 以多边形形貌存在, 后生成的晶粒来不及生长长大以初生的圆球形颗粒存在。因此, 煅烧温度为 700℃, 从 TEM 照片中可以看到小颗粒呈圆球形、大颗粒呈多边形。当煅烧温度为 800℃时, 反应驱动力相对较大, 反应物的扩散接触速度加快, 反应速度相应较快, 潜伏期缩短, 在适当的保温时间内反应充分进行, NiFe₂O₄ 晶粒陆续生成, 前后相差的时间不大, 因此晶粒几乎都能在给定的保温时间内生长成单个颗粒, 先生成的颗粒稍能长得大些, 因而颗粒的表面活性相对较低, 团聚相对较少, 颗粒主要呈多边形。当煅烧温度为 900℃, 温度高反应驱动力大, 潜伏期进一步缩短, 物质扩散明显加快, 反应速率快, 在保温时间内 NiFe₂O₄ 微晶能全部生长成单个颗粒, 并且先生成的 NiFe₂O₄ 晶粒能够在余下的保温时间内以迁移方式相互聚集, 通过晶界迁移方式长大成大颗粒并且多边化, 有大颗粒生成, 如 900℃ 时煅烧得到样品的电子照片所示。

4. 结论

- 1) 煅烧温度升高, 衍射峰强度增强, 晶化特征明显, 粉体平均晶粒尺寸增大;
- 2) NiFe₂O₄ 在煅烧热处理过程中的晶粒长大活化能为 14.76 kJ·mol⁻¹, 晶粒长大主要以界面扩散为主;
- 3) 随着煅烧温度的提高, 颗粒从圆球形向多边形转变, 晶粒明显长大, 分散性变好。

基金项目

中国博士后科学基金资助项目(2014M551109); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N140203004)。

参考文献 (References)

- [1] Sugimoto, M. (1999) The past, present and future of ferrites. *Journal of the American Ceramic Society*, **82**, 269-280.
- [2] Sousa, M.H., Hasmonay, E., Depeyrot, J., Tourinho, F.A., Bacri, J.C., Dubois, E., Perzynski, R. and Raikher, Y.L. (2002) NiFe₂O₄ nanoparticles in ferrofluids: Evidence of spin disorder in the surface layer. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **242-245**, 572-574.
- [3] Chen, D.W. and He, X.R. (2001) Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method. *Materials Research Bulletin*, **36**, 1369-1377.
- [4] Huo, J.Z. and Wei, M.Z. (2009) Characterization and magnetic properties of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by hydrothermal method. *Materials Letters*, **63**, 1183-1184.
- [5] Maaz, K., Karim, S., Mumtaz, A., Hasanain, S.K., Liu, J. and Duan, J.L. (2009) Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route. *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, **321**, 1838-1842.
- [6] 周益明, 忻新泉 (1999) 低热固相合成化学. *无机化学学报*, **3**, 273-292.
- [7] Klug, H.P. and Alexander, L.E. (1954) X-ray Diffraction Procedure. Wiley Inter Science, New York.
- [8] Málek, J. (2000) Kinetic analysis of crystallization processes in amorphous materials. *Thermochimica Acta*, **355**, 239-253.
- [9] Wang, H.R., Gao, Y.L., Ye, Y.F., Min, G.H., Chen, Y. and Teng, X.Y. (2003) Crystallization kinetics of an amorphous Zr-Cu-Ni alloy: Calculation of the activation energy. *Journal of Alloys and Compounds*, **353**, 200-206.
- [10] 杨华明, 张向超, 杨武国, 黄承焕, 邱冠周 (2004) NiFe₂O₄ 纳米晶的合成及焙烧动力学. *中南大学学报(自然科学版)*, **3**, 368-371.

汉斯出版社为全球科研工作者搭建开放的网络学术中文交流平台。自2011年创办以来，汉斯一直保持着稳健快速发展。随着国内外知名高校学者的陆续加入，汉斯电子期刊已被450多所大中华地区高校图书馆的电子资源采用，并被中国知网全文收录，被学术界广为认同。

汉斯出版社是国内开源 (Open Access) 电子期刊模式的先行者，其创办的所有期刊全部开放阅读，即读者可以通过互联网免费获取期刊内容，在非商业性使用的前提下，读者不支付任何费用就可引用、复制、传播期刊的部分或全部内容。

