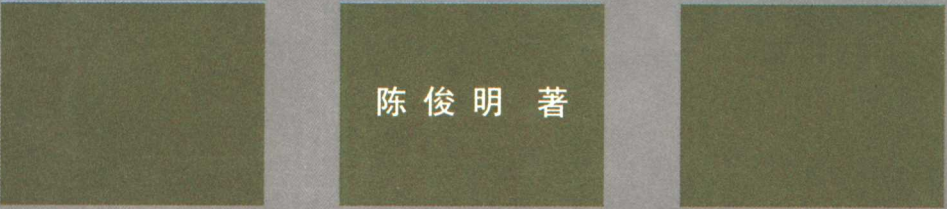


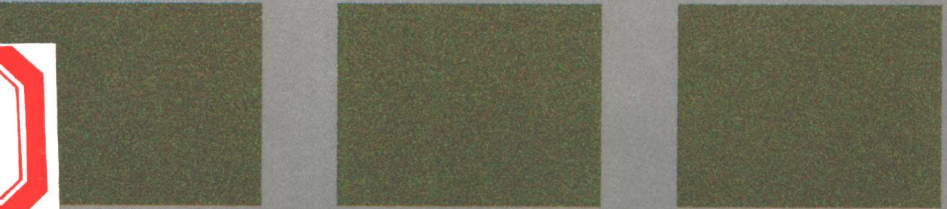
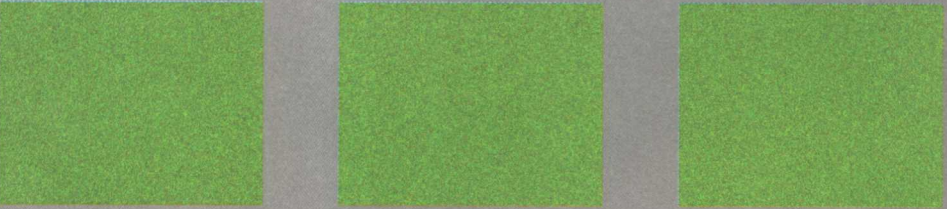


湿法制备铁氧体磁粉的新途径

A New Path for Wet Preparation of
Ferrite Magnetic Powder



陈俊明 著



1

国防工业出版社

湿法制备铁氧体 磁粉的新途径

**A New Path for Wet Preparation of
Ferrite Magnetic Powder**

陈俊明 著

国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

湿法制备铁氧体磁粉的新途径/陈俊明著. —北京:
国防工业出版社, 2001. 3
ISBN 7-118-02362-0

I. 湿 ... II. 陈 ... III. 铁氧体-磁粉-湿法-生产工
艺 IV. TQ586.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 40065 号

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 850×1168 1/32 印张 5% 139 千字

2001 年 3 月第 1 版 2001 年 3 月北京第 1 次印刷

印数: 1—1500 册 定价: 16.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技和武器装备建设事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。

2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著;密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。

3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。

4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在总装备部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由总装备部国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承

担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下,原国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

**国防科技图书出版基金
评审委员会**

国防科技图书出版基金 第三届评审委员会组成人员

名誉主任委员	怀国模
主任委员	黄 宁
副主任委员	殷鹤龄 高景德 陈芳允 曾 铎
秘 书 长	崔士义
委 员	(以姓氏笔划为序)
	于景元 王小谟 尤子平 冯允成
	刘 仁 朱森元 朵英贤 宋家树
	杨星豪 吴有生 何庆芝 何国伟
	何新贵 张立同 张汝果 张均武
	张涵信 陈火旺 范学虹 柯有安
	侯正明 莫梧生 崔尔杰

前 言

铁氧体最早以磁石出现在自然界,但只有当人们制备出各种各样新的铁氧体并对其性能进行研究和运用后,它的作用和威力才大大地显示出来。

尖晶石型铁氧体磁粉已被应用于各个方面,其中最重要的一个方面是作为磁记录的磁记录介质和磁头材料。它的制备方法、技术和性能将会影响到磁录音、磁录像、电子计算机的外存储器,自控、遥控设备中的信息记录和传送部分等的制造水平和经济效益。湿法制备铁氧体磁粉一直被誉为制备磁记录用磁粉的最佳方法,但直到今天,没有一种方法能制备含多种金属阳离子的复合铁氧体。现在普遍使用的湿法制备方法仍旧是 20 世纪 30 年代制备颜料的方法,因为这种方法能得到针状的晶体,矫顽力比一般球状的要高。但这一方法制备工序繁多,条件苛刻,如要求除氧,要求在净化环境下操作等,使磁粉与磁带(盘、鼓)制造仍只能在割裂下进行,已越来越不能适应磁记录向高密度发展的需要。90 年代发现铁氧体磁粉及其器件的稳定性与大气环境,即大气腐蚀有关,人们开始注意耐蚀性能的测定,可惜还没有一个令人满意的测试方法。同样,至今还未看到一本全面介绍制备铁氧体磁粉的书籍,它除了介绍制备方法外,还应包含影响稳定性、可靠性的耐蚀性等在内的性能。

针对以上情况,本书旨在研究采用新技术提出湿法制备铁氧体磁粉的新途径,使之有可能在二简三高(厂房、设备简单,制备过程简化;产率高,产品纯度高,性能高)条件下制备含多种金属阳离子的复合铁氧体磁粉;并希望能实现磁粉磁带(盘、鼓)一体化制备;同时,力求揭示和阐明制备过程中的某些规律和机理,较全面

地掌握有关性能。

书中大部分内容叙述具体,取之应用即可收到成效,但也有部分内容系示范性的,或留着让读者思考的。这是因为考虑到读者都具有一定文化程度或工作经验,相信他们在阅读本书中会结合自己工作条件创造出丰硕成果。

本书工作得到国家自然科学基金两个项目 R85072 和 58971029 以及中国科学院“八·五”重大项目的资助。书中援引了著者和几届已毕业的研究生——王戈、叶长荫、黄建顺、王晨、徐汉江等在学期间共同发表的文章。对于他们的辛勤劳动及求是精神,深表感谢和赞赏。

感谢国防科技图书出版基金评审委员会和国防工业出版社对本书的资助和出版。

最后,由衷感谢爱妻和子女给予理解和支持,本书是在他们亲切鼓励和无微不至的关心下完成的。

著者
于上海

目 录

第一章 绪论	1
1.1 尖晶石型铁氧体的晶体结构化学和阳离子在晶位上的分布	2
1.2 铁氧体的亚铁磁性	7
1.3 铁氧体的某些特性与运用	10
1.4 铁氧体磁粉、薄膜和单晶的制备	14
1.5 磁记录及铁氧体在磁记录中的应用	18
参考文献	23
第二章 碱性溶液中合成铁氧体磁粉的最优化体系	24
2.1 在通常环境中采用络合技术在低于 100℃ 下合成高纯 $\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$	25
2.2 高纯 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 的制备性能及形成机理	46
2.3 碱性水溶液中单相 CoFe_2O_4 粒子制备的研究	55
参考文献	64
第三章 掺 Ce 提高 $(\text{CoFe})_3\text{O}_4$ 的矫顽力	65
3.1 稀土离子的磁矩及选择掺 Ce 的理由	65
3.2 湿法制备 $\text{Ce}_x(\text{CoFe})_{3-x}\text{O}_4$	67
3.3 产物的物相、形貌和磁性能	68
3.4 Ce^{4+} 的水解对产物 $\text{Ce}_x(\text{CoFe})_{3-x}\text{O}_4$ 的矫顽力和形貌的影响	73
参考文献	76
第四章 一步合成针状 $\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$	77
4.1 磁场对溶液化学反应的影响	78
4.2 磁场对络合技术合成 Fe_3O_4 反应的影响	81
4.3 外加磁场下 $\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$ 晶体的成核和生长	101

参考文献	103
第五章 $\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$ 中电化学嵌 Li^+ 及其结构的研究	104
5.1 电化学制备 $\text{Li}_x\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$ 和 $\gamma\text{-Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$	105
5.2 $\text{Li}_x\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$ 和 $\gamma\text{-Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的穆斯堡尔谱	106
5.3 锂嵌入摩尔数 x 对各组磁分裂峰和同质异能 移位的影响	111
5.4 来自阳极的电子在 $\text{Li}_x\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$ 中的分布	113
5.5 电化学嵌锂过程中尖晶石型 $\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$ 的 能带结构变化	114
5.6 嵌锂过程中 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体结构的变化	115
5.7 Li^+ 在晶格中的跃迁通道及极限嵌锂量	118
参考文献	120
第六章 铁氧体微晶材料的电化学性质和耐蚀性评定 方法	121
6.1 在流态化腐蚀条件下以统计方法评定 Fe 和 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 两种微晶材料的耐蚀性	122
6.2 Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等的电化学性质	132
参考文献	145
第七章 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 薄膜的湿法制备及性能	146
7.1 开发低温湿法制备铁氧体薄膜新技术的重要 性和迫切性	146
7.2 晶体从在液相中成核生长转变为在界面上成核 生长	147
7.3 采用添加剂湿法制备 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 等铁氧体磁 性薄膜	151
7.4 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 等薄膜的磁性能	154
7.5 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 薄膜的耐蚀性	157
7.6 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 薄膜的形成机理	158
参考文献	160
回顾与展望	161

Preface

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Crystal Structure Chemistry of Spinel Ferrite and Distribution of Cations at Crystal Site	2
1.2 Ferrimagnetism of Ferrite	7
1.3 Some Characteristic Properties of Ferrite and Their Uses	10
1.4 Preparation of Ferrite Magnetic Powders, Thin- Films and Single Crystal	14
1.5 Magnetic Recording and Application of Ferrite in Magnetic Recording	18
References	23
Chapter 2 Optimum System for Preparation of Ferrite Magnetic Powders in Alkaline Solution	24
2.1 Synthesis of High Purity $\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$ in Ordinary Environment below 100°C with Complex Control System	25
2.2 Preparation, Properties and Mechanism of Formation of High Purity $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	46
2.3 Study of Preparation of Single Phase CoFe_2O_4 Particles in Alkaline Solution	55
References	64
Chapter 3 Improvement of Coercive Force of $(\text{CoFe})_3\text{O}_4$ by Doping Ce	65
3.1 Magnetic Moment of Rare-Earth Ions and	

Reasons for Selecting Ce as Doping Element	65
3.2 Wet Preparation of $Ce_x(CoFe)_{3-x}O_4$	67
3.3 Phases, Morphologies and Magnetic Properties of Products	68
3.4 Influence of Hydrolysis of Ce^{4+} on Coercive Force and Morphology of Products, $Ce_x(CoFe)_{3-x}O_4$	73
References	76
Chapter 4 One-Step Synthesis of Acicular Crystal of $Fe_{3-\omega}O_4$	77
4.1 Effect of Magnetic Field on Liquid Phase Reaction	78
4.2 Effect of Magnetic Field on Synthesis of Fe_3O_4 with Complex Control System	81
4.3 Nucleation and Growth of $Fe_{3-\omega}O_4$ Crystals in the Presence of Magnetic Field	101
References	103
Chapter 5 Preparation of $Li_xFe_{3-\omega}O_4$ from $Fe_{3-\omega}O_4$ and Study of Structure Changes in Electrochemical Insertion Process	104
5.1 Preparation of $Li_xFe_{3-\omega}O_4$ and $\gamma-Li_xFe_2O_3$ with Electrochemical Insertion of Li^+	105
5.2 The Mössbauer Spectra of $Li_xFe_{3-\omega}O_4$ and $\gamma-Li_xFe_2O_3$	106
5.3 Effect of Moles Number x of Li^+ Inserted on Magnetic Hyperfine Interactions and Chemical Isomer Shift	111
5.4 Distribution of Electrons Come from Anode in $Li_xFe_{3-\omega}O_4$	113
5.5 Changes of Energy Band Structure of $Fe_{3-\omega}O_4$	

in Electrochemical Insertion Process of Li^+	114
5.6 Changes of Crystal Structure of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in Electrochemical Insertion Process of Li^+	115
5.7 Transition Channels for Li^+ and Limitation of Li^+ Inserted	118
References	120
Chapter 6 Electrochemical Properties and Evaluation	
System for Corrosion Resistance of Ferrite	
Microcrystals	121
6.1 Statistical Evaluation for Corrosion Resistance of Fe and $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Microcrystals in Fluidized-Bed Corrosion Condition	122
6.2 Electrochemical Properties of Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	132
References	145
Chapter 7 Wet Preparation and Properties of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	
Thin-Films	146
7.1 Importance and Urgency of Development of New Technology for Low Temperature Wet Preparation of Ferrite Thin-Films	146
7.2 Nucleation and Growth of Crystals in liquid Transfer to That at Interface	147
7.3 Wet Preparation of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Ferrite Thin-Films with Additives	151
7.4 Magnetic Properties of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Thin-Films ...	154
7.5 Corrosion Resistance of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Thin-Films	157
7.6 Mechanism of Formation of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Films ...	158
References	160
Review and Perspective	161

第一章 绪 论

铁氧体一般是指铁族元素和其他一种或多种适当的金属元素的复合氧化物。按照其晶体结构类型,又可分为尖晶石型、石榴石型、磁铅石型等七类铁氧体。而其中尖晶石型铁氧体是发展最早、种类最多、应用最广的一种铁氧体。众所周知,主要成份为 Fe_3O_4 的磁铁矿,古代称之为慈石,就是人类最早接触到的单一尖晶石型铁氧体。我们日常使用的磁带、磁盘,其磁记录介质,80%以上采用尖晶石型铁氧体。本书将专门讨论尖晶石型铁氧体,这不仅因为这一类铁氧体影响最大,而且还因为多年来的实践表明,对于这一类铁氧体所积累的经验性规律和理论知识,相当大部分也可供其他类型参考。为行文方便,和有些文献一样,本书中所指铁氧体就是指尖晶石型铁氧体。

铁氧体就其导电性而言属于半导体,其电阻率一般在 $10^2 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$,远较一般金属或合金磁性材料为高。铁氧体就其应用性而论,至少到目前为止,还是作为磁性介质被利用的。而通常称为半导体材料的如元素硅、锗、金属间化合物 GaAs 等则是作为载流介质而被利用的。

铁氧体与金属磁性材料相比性能上有强有弱。处于弱势的原因,一是由于铁氧体磁性来源于未抵消的反铁磁性,其饱和磁化强度低;二是由于铁氧体晶格阵点上金属磁性离子间的交换作用弱,其居里点低。而之所以说它处于强势:一是因为铁氧体磁化强度低,较易满足矩形比高的要求并且目前只有铁氧体才能获得自发矩磁性;二是因为铁氧体的电阻率高,它的使用频率上限高,在微波领域中因其具有诸如铁磁共振、法拉第旋转效应、磁导率的张量性等独特性能,使其成为这一波段中唯一的磁性介质。目前,铁氧

体与金属和合金磁性材料各有其应用范围。当然,也有交叉,也有竞争,而且竞争场面越来越大。但总的来说,铁氧体用作尖端技术方面多些,而金属磁性材料由于其具有较高的饱和磁感应强度和磁导率在数千赫以下频段内占有较大的市场。

近年来,已出现了诸如具有较高的载流子迁移率的半导性铁氧体(或强磁半导体);具有较优良的磁光性能的和透明的铁氧体等。也许将来会出现一支光电、磁性能互相贯通的新材料体系。

1.1 尖晶石型铁氧体的晶体结构化学和 阳离子在晶位上的分布

尖晶石型铁氧体又称磁性尖晶石,其晶体结构和天然矿石镁铝尖晶石(MgAl_2O_4)的相似,属立方晶系。尖晶石型铁氧体的化学分子式可以用 $\text{Me}_{1-\alpha}\text{Fe}_{2+\alpha}\text{O}_4$ (或简化地 MeFe_2O_4) 表示。Me 为金属离子,Me 可以是 Fe 或另一种金属元素 Me^1 , 即单一铁氧体,也可以是两种(Me^1, Me^2)或更多种的金属元素,即复合铁氧体。 α 一般从 0 到 1,但也可以是 > -2 的任一负值。按照晶体结构和化学价的平衡原则,对于正分尖晶石型铁氧体, $\text{Me}_x^1\text{Me}_y^2\text{Fe}_z \cdots \text{O}_4$, 应满足以下两个条件:

$$\text{晶体结构平衡} \quad x + y + z + \cdots = 3 \quad (1.1)$$

$$\text{离子电荷平衡} \quad xq_{\text{Me}^1} + yq_{\text{Me}^2} + zq_{\text{Fe}} + \cdots = 8 \quad (1.2)$$

其中 $q_{\text{Me}^1}, q_{\text{Me}^2}, q_{\text{Fe}} \cdots$ 是这些金属元素的离子价,显然,同元素不同价的离子应分别计算。对于非正分尖晶石铁氧体, $\text{Me}_x^1\text{Me}_y^2\text{Fe}_z \cdots \square_\omega \text{O}_4$, 同样应满足两个条件,只是由于出现阳离子空位 $\square$, (1.1) 式应改写为 (1.3) 式:

$$x + y + z + \cdots + \omega = 3 \quad (1.3)$$

其中 ω 可通过穆斯堡尔谱学实验求得(见本书 5.3.1 节)。

尖晶石型铁氧体的晶格是一个较复杂的面心立方结构。正分铁氧体的一个晶胞共有 56 个离子,其中有 24 个金属离子,32 个

体, μ 为理论值 0.375, a 按通常为 0.840nm, 则可推算得 A 位可容纳的离子半径应 $< 0.050\text{nm}$, B 位可容纳的应 $< 0.078\text{nm}$ 。

表 1.1 常见金属不同原子价下的离子半径/nm

1 ⁺	2 ⁺	3 ⁺	4 ⁺	5 ⁺
Li 0.078	Mg 0.078	Co 0.047	Ge 0.044	Mo 0.062
Na 0.098	Ni 0.078	Al 0.057	Mn 0.052	W 0.063
Ag 0.113	Zn 0.082	Ga 0.062	V 0.061	
	Co 0.082	Cr 0.064	Ti 0.069	
	Fe 0.083	Fe 0.067	Sn 0.074	
	Cu 0.085	Rh 0.068		
	Mn 0.091	Mn 0.070		
	Cd 0.103	Sc 0.083		
	Ca 0.106	In 0.093		

在尖晶石铁氧体晶胞中, 氧离子密堆积后构成 64 个四面体间隙和 32 个八面体间隙, 由于化合价平衡的结果, 24 个金属离子中只有 8 个占据 A 位, 16 个占据 B 位, 即四面体间隙尚余 56 位, 八面体间隙余 16 位。

目前应用最多的磁记录介质 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 它的晶体结构也是立方对称, 它的晶格结构和磁性与 Fe_3O_4 有密切的关系。根据穆斯堡尔谱学等测定结果, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 实质上是 B 位上有 $\frac{1}{6}$ 未被阳离子占据的 Fe_3O_4 晶格结构, 即 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 可视为 $(\text{Fe})[\text{Fe}_3^{\frac{5}{3}}\square^{\frac{1}{3}}]\text{O}_4$, 式中 $\square$ 表示空位。

尖晶石型铁氧体结构上的缺陷是和铁氧体成份中过渡族元素具有多价倾向有关的。此外, 少数阳离子出现在 A 位和 B 位以外的间隙里也是有可能的。正因为有这样那样的缺陷, 尖晶石铁氧体系才具有五花八门的物理性能和化学性能, 而利用离子代换等方法来改善铁氧体光、电、磁性能和探索新材料是当今材料研究的前沿课题。