

# 红外光谱技术在纳米 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 制备过程中的应用

孔小东<sup>a, b\*</sup>, 郑家燊<sup>a</sup>

( a. 华中科技大学材料学院, 武汉 430074; b. 海军工程大学基础部, 武汉 430033 )

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法制备  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉末, 并经不同温度热处理. 测定了制备过程中各阶段的红外吸收光谱和不同温度处理样品的红外漫反射光谱. 结果表明, 红外吸收光谱较好地反映了溶胶-凝胶法制备  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉末过程中结构的变化, 为确定热处理温度提供了实验依据. 彻底消除有机物, 热处理需在  $400^\circ\text{C}$  以上. 红外漫反射谱可以较好地反映粉末的尺寸效应和形态效应. 粉末粒径越小, 漫反射函数 ( $K-M$ ) 值越大; 当粒径达到一定尺寸时, 红外漫反射的尺寸效应消失.

**关键词:** 溶胶-凝胶法;  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉末; 红外吸收光谱; 红外漫反射谱

中图分类号: TB383, O433 文献标识码: A

## Application of Infrared Spectrum in Synthesis of $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ Nanoparticles

Kong Xiaodong<sup>a, b\*</sup>, Zheng Jiasheng<sup>a</sup>

( a. Materials College, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074;

b. Basic Department, Naval University of Engineering, Wuhan 430033 )

**Abstract** A sol-gel method was used to synthesize  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. The sol solution was prepared through nitrates dissolved in melted citric acid for 30 min by means of an ultrasonic cleaner, maintaining the molar proportion of iron and nickel equal to 2:1 and joining a little PEG (polyethylene glycol) 200 as the dispersing agent. The sol solution was evaporated at  $70^\circ\text{C}$  for 12 h to form wet gel, then dried at  $110^\circ\text{C}$  in a drying oven for 24 h. The dried gel was annealed at different temperatures. Their composition and structure were measured in the synthesizing process using the infrared absorption-transmittance spectrum. The infrared diffuse reflection spectra and X-ray diffraction (XRD) spectra were measured for the specimens annealed at different temperatures. The average grain sizes were calculated from XRD spectra using Scheer's equation. It was discussed for the effect of the  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticle size on infrared diffuse reflection spectra. The results show that the infrared absorption-transmittance spectra can reflect the changes of composition and structure in various stages from sol to heat-treatment and provide basis for the optimum annealed temperature in the synthesis of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  with the sol-gel method. The grain sizes are different for the samples annealed at different temperatures and the annealed temperature must be more than  $400^\circ\text{C}$  for eliminating organic compounds completely. The higher the temperature, the bigger the grain size and the smaller the Kubelka-Munk function ( $K-M$ ) values. In a certain range of grain sizes, the relationship of grain size and the logarithm of the  $K-M$  value is linear. When the grain size is big enough, the  $K-M$  value almost doesn't change and the effect of grain size disappears.

**Key words** Sol-gel method,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticle, Infrared absorption-transmittance spectrum, Infrared diffuse reflection spectrum

## 1 引言

红外光谱是一种最常见的分析手段,在有机、无机等物质的分析鉴定方面有着十分广泛的应用,具有仪器操作简单、分析过程快捷、提供的结构信息较多等特点,受到普遍重视<sup>[1,2]</sup>;但在纳米材料的研究特别是制备过程方面,应用红外光谱方法进行表征的报道尚不多见<sup>[3]</sup>。

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$  是一种常见的软磁性铁氧体材料,属于尖晶石结构。近年来纳米尺度的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  粉末的制备技术有了一定的研究<sup>[4,5]</sup>。我们采用溶胶-凝胶法制备纳米  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  粉末,运用红外透射吸收光谱表征制备过程中各阶段的成分和结构变化,测定不同温度处理样品的红外漫反射光谱,结合由 XRD 谱计算的样品的平均晶粒大小,探讨纳米  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  粉末对红外光的尺寸效应及红外光谱技术在纳米材料研究方面的可能应用。

## 2 实验过程

### 2.1 纳米 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 的制备过程

采用溶胶-凝胶法制备纳米  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  粉末。具体的制备过程为:将硝酸铁和硝酸镍按固定的摩尔比 ( $\text{Fe}:\text{Ni}=2:1$ ),溶入一定量的溶化后的柠檬酸中,加入少量聚乙二醇(PEG200)作为分散剂,搅拌均匀并陈化,得到溶胶;溶胶经  $70^\circ\text{C}$  左右蒸发 12 h 后,得到湿凝胶;将湿凝胶在  $110^\circ\text{C}$  干燥 24 h,即变成干凝胶;干凝胶自燃烧得到初级粉末,再在不同温度下热处理,可以得到相应的纳米  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  粉末。

### 2.2 红外吸收光谱对纳米 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 制备过程表征

分别对制备过程中的溶胶、湿凝胶、初级粉末、 $200^\circ\text{C}$  和  $400^\circ\text{C}$  处理粉末等采集样品,测定其红外吸收光谱,其中粉末样品采用 KBr 压片制样方法制备试样进行测试。

### 2.3 不同温度处理的纳米 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 的红外漫反射光谱

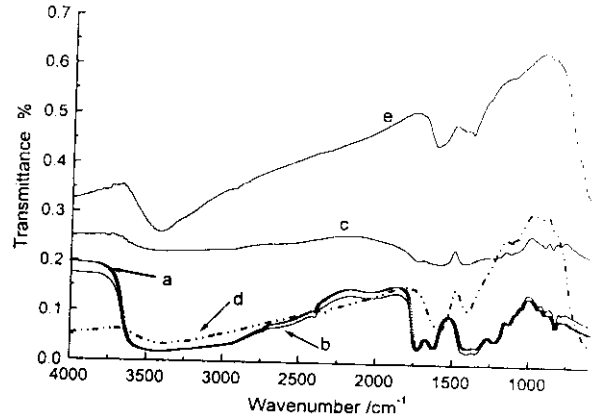
测定初级粉末及  $200^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$  处理粉末的红外漫反射光谱,结合由 XRD 谱计算的粉末的平均晶粒大小,分析红外漫反射谱的尺寸效应。测试时,样品不添加任何粘结剂,数量以装满仪器样品池为准,所有样品都是在相同的松装体积下完成测试的。

红外光谱测定是在 Bruker 公司的 Equinox 55 型傅立叶变换红外光谱仪上完成的。

## 3 结果及讨论

### 3.1 制备阶段的红外光谱

图 1 是纳米  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  制备过程中溶胶、湿凝胶、初级粉末、 $200^\circ\text{C}$  和  $400^\circ\text{C}$  处理粉末的红外吸收光谱(以透过率表示)。



1 溶胶-凝胶法制备纳米  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  粉末各阶段的红外吸收光谱  
a. 溶胶; b. 湿凝胶; c. 初级粉末; d.  $200^\circ\text{C}$  处理; e.  $400^\circ\text{C}$  处理

Fig. 1 Infrared spectra in the synthesis of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles

a. Sol, b. Gel, c. Primary particle,

d. Annealed at  $200^\circ\text{C}$ , e. Annealed at  $400^\circ\text{C}$

图 1a 为溶胶的红外吸收光谱,特征峰反映了溶胶中 OH、羧酸根、NO 等主要基团的特征。从溶胶向湿凝胶的变化过程中,除有  $\text{H}_2\text{O}$  的蒸发、 $\text{NO}_2$  的析出外,因为温度较低,不会产生有机物的分解,是一浓缩过程,所以,图 1b 相对于图 1a 特征峰的位置并没有发生变化。图 1c 中特征峰则产生一定的变化,特别是出现五员环状酸酐的特征峰( $1118$ 、 $897\text{ cm}^{-1}$ )、羧酸盐特征峰( $1608\text{ cm}^{-1}$ )、酮的特征峰( $1720\text{ cm}^{-1}$ )。同时 OH、NO 的特征峰仍然存在。产生这一现象主要是凝胶干燥后期,局部温度偏高导致部分干凝胶自燃烧而引起的,反映了柠檬酸在加热过程中的基本变化规律<sup>[6]</sup>:没有络合的柠檬酸加热至  $175^\circ\text{C}$  时,一部分失去水生成乌头酸,一部分失去水和二氧化碳,生成丙酮二羧酸,进一步分解为丙酮和二氧化碳;乌头酸加热至高温时,失去水和二氧化碳生成衣康酸酐,衣康酸酐重排转化为柠檬酸酐。 $200^\circ\text{C}$  处理后(见图 1d),谱图变得简单,有大部分有机物灼烧而消失,但仍然有 OH、NO、五员环状酸酐、羧酸盐的特征峰。经  $400^\circ\text{C}$  处理后(见图 1e)仍有羧酸盐、NO 的特征峰存在。特别需要指出的是,

即便是  $400^\circ\text{C}$  处理,OH 特征峰仍然存在,说明有少量结晶水或吸附水的存在; $200^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$  处理后,粉末虽含有少量有机物,但基本上具备了  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的红

外吸收光谱的特征<sup>[7]</sup>。

由图 1 及以上分析可以说明,在凝胶-溶胶法制备纳米  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的过程中,红外吸收光谱可以反映从溶胶至热处理各阶段物质组分、结构的基本变化规律;如果要彻底消除有机物,则热处理温度须在 400℃ 以上。

### 3.2 不同温度处理样品的红外漫反射光谱

漫反射光是光进入样品内部经过多次反射、折射衍射及吸收后返回样品表面的光,负载了样品的结构和组成信息。光与样品的作用在反射、折射、衍射等方面的差异都将影响漫反射函数,而这些差异又与样品的粒径大小及分布和外观形态有关<sup>[8]</sup>。

图 2 是  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉末的红外漫反射谱。结果表明,经不同温度处理的样品的漫反射谱呈现较相似的谱线特征,区别在于不同样品的谱峰强度不同。具体讲,随着粉末粒径增加,峰的强度不断降低,十分规律,表现了强烈的尺寸效应。值得注意的是 600、800℃ 处理的样品的谱线几乎重叠,说明当粉末粒径达到一定尺度时,红外漫反射谱的尺寸效应基本上消失了。同时,比较各样品的红外漫反射谱和红外吸收光谱,其谱图形状具有很好的对应性,证实了两者的基本规律<sup>[8]</sup>,红外漫反射谱同样反映了样品的组成特征。

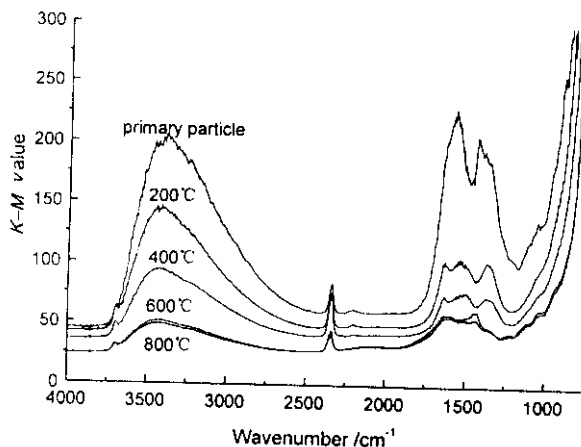


图 2  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉末的红外漫反射谱图

Fig. 2 Infrared diffuse reflection spectra of the  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles

图 3 是上述五种样品的 XRD 谱,运用谢乐公式可以计算它们的平均晶粒度大小并列于表 1 中,计

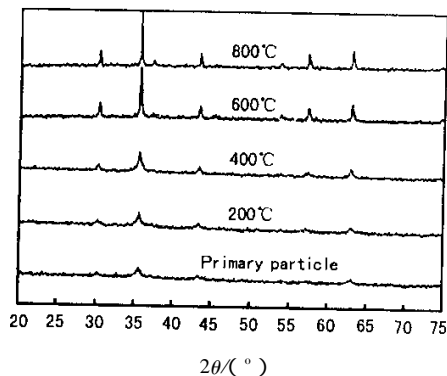


图 3 不同温度处理样品的 XRD 谱

Fig. 3 XRD spectra of the specimens annealed at different temperatures

表 1 XRD 半高宽法求得平均晶粒度  $D$

Table 1 Mean grain sizes from XRD spectra

$T/^\circ\text{C}$	Primary particle	200	400	600	800
$D/\text{nm}$	11	21	29	42	62

算时已经扣除了仪器宽化的影响。

平均粒径大小  $D$  和相应的红外漫反射函数值 (Kubelka-Munk 函数,简称  $K-M$  值)间关系见图 4。红外吸收光谱已经表明,在初级粉末、200、400℃ 处理样品中存在有机物,且有  $\text{OH}$ 、 $\text{NO}$  官能团的特征峰,所以图中  $K-M$  值对应的波数选择,避开了特征峰所在的位置。结果表明,当热处理温度低于 600℃ 时,三种波数下的  $K-M$  值的对数值与颗粒平均粒径大小之间保持近似的直线关系。

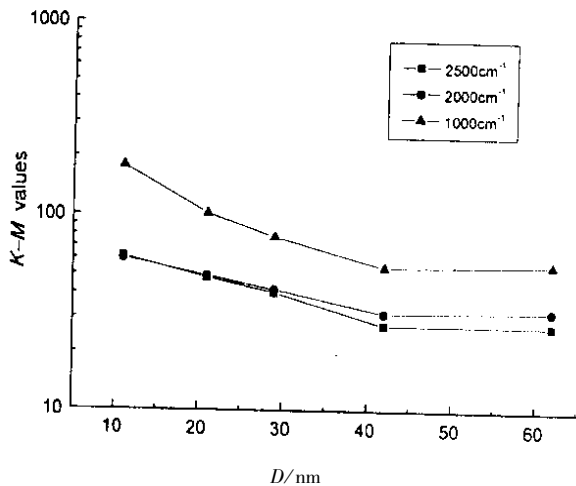


图 4  $K-M$  值与平均粒径大小的关系

Fig. 4 Relationship of  $K-M$  values and mean gain sizes

就粉末样品而言,红外线漫反射光谱不仅可以反映样品的组成特征,还能反映样品的颗粒的尺寸

特征,本实验中,不同温度处理  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉末的平均粒径是不同的,温度越高,平均粒径越大, $K-M$  值越小;在一定的粒径范围内, $K-M$  值的对数与平均粒径之间保持近似的直线关系,表现明显的尺寸效应.

#### 4 结 论

运用红外吸收光谱,可以较好地了解溶胶-凝胶法制备  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉末过程中的结构变化;同时为确定热处理温度提供依据;红外漫反射谱可以较好地反映  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉末的尺寸效应,粉末粒径越小,漫反射函数值越大;在一定的粒径范围内, $K-M$  值的对数与平均粒径之间保持近似的直线关系,当粒径达到一定尺寸时,红外漫反射的尺寸效应消失.用柠檬酸溶胶-凝胶法制备  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  纳米粉末,彻底消除有机物,热处理温度需在  $400^\circ\text{C}$  以上.

#### 参 考 文 献

[ 1 ] Wang Dazhi ( 王大志 ), Luo Yi ( 罗毅 ), Yang Lan ( 杨兰 ), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* ( 化学物理学报 ), 2000 , **13** : 481

- [ 2 ] Zhong Shunhe ( 钟顺和 ), Geng Yunfeng ( 耿云峰 ), Tao Yuewu ( 陶跃武 ). *Chin. J. Chem. Phys.* ( 化学物理学报 ), 2001 , **14** : 491
- [ 3 ] Li Dan ( 李丹 ), Wang Xiaohui ( 王晓慧 ), Xu Yongfeng ( 徐永峰 ), *et al. Functional Materials* , 1996 , **27** : 332
- [ 4 ] Albuquerque A S , Ardisson J D , Macedo W A A , *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials* , 2000 , **226** - **230** : 1379
- [ 5 ] Yue Zhenxing ( 岳振星 ), Zhou Ji ( 周济 ), Zhang Hongguo ( 张洪国 ), *et al. Journal of Material Research* ( 材料研究学报 ), 1999 , **13** : 483
- [ 6 ] Kirk Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology* , 3rd. , 1979 , **6** : 53
- [ 7 ] Kagel R O , Nyquist R A. *The Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts* , 1990.
- [ 8 ] Lu Wanzhen ( 陆婉珍 ), Yuan Hongfu ( 袁洪福 ), Xu Guangtong ( 徐广通 ), *et al. Modern Analytical Technology of Near-infrared Spectrum* ( 现代近红外光谱分析技术 ), Beijing ( 北京 ): Chinese Press of Petroleum and Chemistry ( 中国石化出版社 ), 2000.