

钡铁氧体前驱体高能球磨过程的红外拟合光谱分析

弋诗文¹, 李 解^{1, 2*}, 武靖轩¹, 张文浩¹, 祖 鹏¹, 李 敏¹, 林嘉威¹

1. 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 白云鄂博矿多金属资源综合利用重点实验室, 内蒙古 包头 014010
2. 内蒙古自治区新金属材料重点实验室, 内蒙古 包头 014010

摘 要 高能球磨法是材料制备过程中常用的方法, 通过物料在高速运转的过程中进行磨合而产生晶体空位缺陷, 实现元素的掺杂, 进而发生化学吸附或化学反应, 合成产生新的物相, 对于后续合成材料的性能有很大影响。钡铁氧体具有良好的磁性能, 被用于功能材料制备的诸多领域。采用高能球磨法制备钡铁氧体前驱体, 利用 XRD, SEM 和 FTIR 检测方法考察不同高能球磨时间下钡铁氧体前驱体物相、微观形貌及官能团的变化规律, 并通过红外二阶导数光谱、拟合平滑光谱计算法, 定量分析高能球磨过程中物相的变化规律。XRD 及 SEM 检测结果表明, 随球磨时间增加, 钡铁氧体前驱体各物相的衍射峰宽度变宽, 粉末细化, 晶格逐渐发生畸变, 产生晶体空位缺陷, 从而使 Ba 溶入 Fe_2O_3 晶格中生成 $\text{Ba}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ 的固溶体, 且产生吸附“团聚”现象; 当球磨时间大于 40 h 时, 发生“纳米尺寸效应”, 生成有磁性的 Fe_3O_4 及 $\text{Ba}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 固溶体。红外光谱分析结果显示, 随着球磨时间的增加, BaCO_3 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征峰均存在峰强减小、峰位发生明显移动的规律, 表明随着球磨时间增加, BaCO_3 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒粒度变小, 且发生化学吸附。通过红外光谱的平滑拟合光谱和二阶导数光谱计算可知, 随球磨时间的增加, 各吸收峰面积均明显减小。相对于球磨 0 h, 在球磨 10, 20 和 40 h 后, 波数 473 cm^{-1} 的 Fe—O 键振动吸收峰的峰面积分别减少 48.84%, 65.97% 和 93.54%; 而在波数 540 cm^{-1} 处的 Fe—O 键吸收峰的峰面积则分别减少 37.11%, 51.76% 和 82.85%; 同理, 在波数 856 cm^{-1} 处的 O—C—O 键的面内弯曲振动吸收峰的峰面积分别减少 30.62%, 44.71% 和 67.10%; 在波数 1446 cm^{-1} 处的 C—O 键不对称伸缩振动峰的峰面积则分别减少 0.03%, 27.63% 和 57.90%。从定量分析的角度考察了钡铁氧体前驱体高能球磨过程中物相的变化规律并精确定反应产物含量变化的百分比, 对于后续材料的合成与性能随钡铁氧体前驱体物相不同而发生变化的研究有重要的指导意义。

关键词 钡铁氧体前驱体; 高能球磨; 光谱拟合; 二阶导数光谱

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)05-1634-08

引 言

钡铁氧体因其有较高的饱和磁化强度、较大的矫顽力、良好的热稳定性, 常被用于制作永磁材料、传感器、记录介质、微波吸收材料等^[1]。目前制备钡铁氧体的主要方法有固相反应法、化学沉淀法、水热合成法、溶胶凝胶法、高能球磨法等^[2-4]。其中, 高能球磨法由于物料的高速运转、破碎而重新整合, 易产生晶体空位缺陷, 从而实现元素的掺杂取代或固溶, 具有反应产物组织细小、成分均匀、易形成亚稳相等优点^[5-6], 而在高能球磨过程中发生的物相变化, 对后续

合成材料的性能有很大影响。通常采用 SEM 和 XRD 等检测手段来分析物相演变规律及晶体结构变化, 但对高能球磨过程中产生中间物相的定量分析研究甚少。而红外光谱法可通过官能团的变化分析物料发生吸附、化学反应后产物的致密度变化, 且检出精度很高; 同时利用平滑拟合光谱和二阶导数光谱法^[7]对所测的红外光谱进行分析, 可以定量分析产物基团变化, 从而确定物相量的变化。目前关于钡铁氧体高能球磨物相演变的定量分析鲜有报道, 因此, 本工作对制备钡铁氧体的混合料采用高能球磨进行前处理, 研究不同球磨时间下钡铁氧体前驱体粉体的微观结构和其官能团的红外吸收光谱变化; 通过红外二阶导数光谱确定各个子峰的准确峰

收稿日期: 2021-04-20, 修订日期: 2021-07-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(51964038), 内蒙古自然科学基金项目(2020MS05048), 内蒙古自治区科技计划项目(2021GG0438), 包头市科技计划项目(2019Z3004-5)资助

作者简介: 弋诗文, 女, 1998 年生, 内蒙古科技大学材料与冶金学院硕士研究生 e-mail: 920503522@qq.com

* 通讯作者 e-mail: yjslijie@126.com

位, 采用红外拟合平滑光谱法计算各个子峰的峰面积变化, 从而定量分析不同高能球磨时间下钡铁氧体前驱体物相的变化规律。

1 实验部分

1.1 方法

按化学计量比精准称量分析纯 BaCO_3 和 Fe_2O_3 粉体原料, 将磨球与粉体原料按质量比 10 : 1 精确称量后放入 PULVERISETTE 5 型高能球磨机(德国飞驰)中, 加入无水乙醇作为过程控制剂, 球磨机转速设置为 $400 \text{转} \cdot \text{min}^{-1}$, 设定不同的球磨时间, 物料取出后放入鼓风干燥箱中烘干 ($105 \text{ }^\circ\text{C}$) 2 h, 然后进行相应检测。

1.2 测试与表征

采用德国 BRUKER 公司生产的 X 射线衍射仪(XRD, 靶材为 Cu, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA)分析样品的物相; 采用德国 ZEISS supra 55 扫描电镜(SEM)分析样品的微观结构; 采用 VERTEX 70 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)检测样品官能团的变化, 以光谱纯的 KBr 作为载体, 将样品与 KBr 全部按 1 : 150 混合研磨至约小于 $2 \mu\text{m}$, 进行 KBr 压片, 红外检测波数为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 1 cm^{-1} , 扫描速度为 2.5 kHz 。

2 结果与讨论

2.1 不同球磨时间下粉末样品的物相和形貌

将 BaCO_3 和 Fe_2O_3 的混合物料进行高能球磨, 不同球磨时间下样品的 XRD 和 SEM 图分别如图 1、图 2 所示。

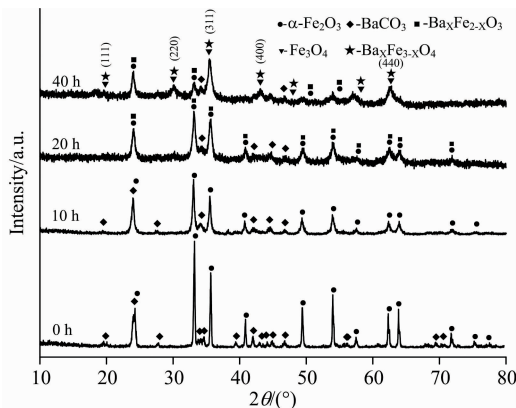


图 1 不同球磨时间下样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples under different milling time

未经球磨(球磨 0 h)的混合物料整体呈现红色, 没有磁性, 由图 1 可知, 其中只有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 BaCO_3 的衍射峰; 球磨 10 h 时, 物料没有变色, 但 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 BaCO_3 的衍射峰强度减弱, 各个衍射峰的宽度均变宽, 这是因为球磨机高速旋转, 物料颗粒度变小, 并且少量 BaCO_3 发生了分解, 固溶于 Fe_2O_3 中。球磨 20 h, 混合物料整体变为棕色, 而物料有微弱磁性, 说明有微量磁性产物(Fe_3O_4)生成; 而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的衍

射峰强度基本不变, BaCO_3 的衍射峰强度减弱, 它们的衍射峰进一步变宽, 晶格畸变逐渐增大, 说明大部分 BaCO_3 固溶于 Fe_2O_3 中, 并生成与 Fe_2O_3 晶体结构相同的固溶体 $\text{Ba}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$, 且粉末进一步细化。球磨 40 h, 混合物料变成黑色且带有很强的磁性, 混合物料中出现新的衍射峰, 各峰对应的晶面指数为(111), (220), (311), (400)和(440), 为 Fe_3O_4 的晶面指数, 且各个衍射峰的宽度继续变宽, 说明晶粒进一步细化, 生成大量的磁性物质(Fe_3O_4)。而 Ba 继续固溶到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 达一定限度, 便固溶到 Fe_3O_4 中, 生成了与 Fe_3O_4 晶体结构相同的固溶体 $\text{Ba}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (有磁性); 高能球磨 40 h 后称重发现, 钢球重量减少 5 g, 因此体系产生的磁性物质中, 有一小部分是钢球磨损产生的 Fe 与 O_2 反应生成的 Fe_3O_4 (6.9 g)所致。

SEM 检测结果显示(见图 2), 扫描电镜放大倍数 50 000 倍下, 未经球磨的混合物料形状极不规则, 颗粒粒径大小不一, 在 $50 \sim 300 \text{ nm}$ 之间; 高能球磨时间 10 h 时, 样品粒径明显减小, 粒径在 20 nm 左右的颗粒吸附在大颗粒颗粒上, 并发生了“团聚”现象, 形成的“团聚”物大颗粒尺寸在 $200 \sim 300 \text{ nm}$ 之间; 球磨时间为 20 h 时, 粉末粒径继续减小, 粒径为 $10 \sim 20 \text{ nm}$ 的小颗粒, 吸附在片状大颗粒上, “团聚”现象严重, “团聚”的大颗粒呈链状连接在一起; 当高能球磨 40 h 时, 物料颗粒继续变小, 粒度均匀, 达到 $5 \sim 10 \text{ nm}$ 级别, 整体发生“团聚”。

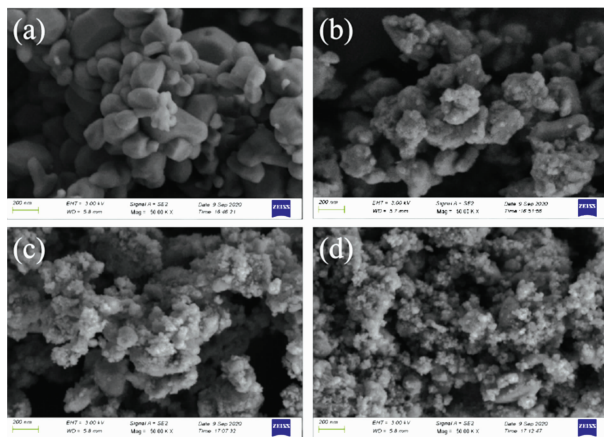


图 2 不同球磨时间下样品的 SEM 图

(a): 0 h; (b): 10 h; (c): 20 h; (d): 40 h

Fig. 2 SEM patterns of samples under different milling time

(a): 0 h; (b): 10 h; (c): 20 h; (d): 40 h

2.2 不同球磨时间的红外光谱对比

BaCO_3 和 Fe_2O_3 的混合物料在不同球磨时间下的红外光谱如图 3 所示。

从图 3 可知, 样品未经球磨时, 在波数为 $473, 540, 856$ 和 1446 cm^{-1} 处有 4 个明显的吸收峰, 692 cm^{-1} 有一弱吸收峰, 其中 856 和 692 cm^{-1} 处吸收峰是由 O—C—O 的面内弯曲振动和面外弯曲振动引起的, 在 1446 cm^{-1} 处由 C—O 键的不对称伸缩振动引起的^[8-9], 所以在 $692, 856$ 和 1446 cm^{-1} 处是 BaCO_3 的特征峰; 而在 473 和 540 cm^{-1} 是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征峰^[10]。

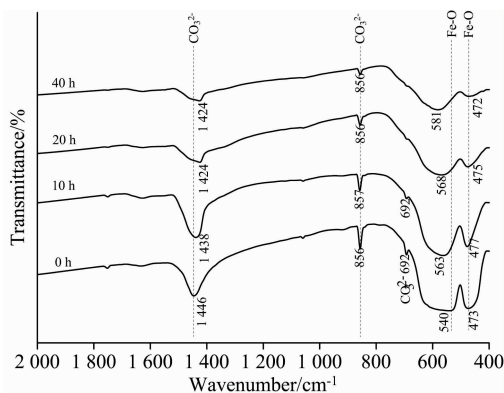


图 3 不同球磨时间下样品的 FTIR 图

Fig. 3 FTIR spectra of samples under different milling time

随着球磨时间的增加, 692 和 856 cm^{-1} 处的 CO_3^{2-} 的吸收峰峰位并无太大变化, 但峰强减弱, 表明样品颗粒间的吸附力减弱, 由致密变得松散, 推断出样品粒度变小; 而 473 cm^{-1} 处 Fe—O 键的振动吸收峰以及 1 446 cm^{-1} 处 C—O 键的吸收峰, 其峰强减小, 峰位在球磨 10 h 以上发生明显红移(向低波数移动), 而 540 cm^{-1} 处 Fe—O 键的振动吸收峰发生明显蓝移(向高波数移动), 表明 BaCO_3 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 随球磨时间增加, 粒度变小, 且有化学吸附发生^[11]。

为了进一步阐明高能球磨对样品官能团和物相变化的影响, 进行红外二阶导数光谱和拟合平滑光谱定量计算和分析。首先, 将红外光谱原谱分为三个波段: I 波段(425~660 cm^{-1})、II 波段(845~868 cm^{-1})、III 波段(1 320~1 525 cm^{-1}), 每个波段对应的吸收峰分别为: 473 和 540 cm^{-1} , 856 和 1 446 cm^{-1} ; 然后将各个波段的吸收峰按同比例放大, 如图 4(a), (b)和(c)所示。可以看到, 在不同球磨时间下 4 个吸收峰的峰高和峰面积均有明显的变化。

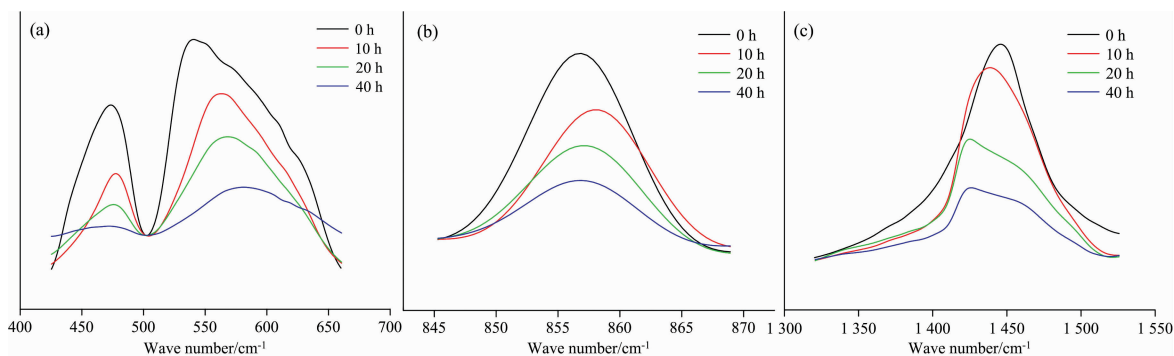


图 4 不同球磨时间下三个波段的放大图谱

(a): I 波段: 425~660 cm^{-1} ; (b): II 波段: 845~868 cm^{-1} ; (c): III 波段: 1 320~1 525 cm^{-1}

Fig. 4 Enlarged spectra in three wavebands under different ball milling time

(a): I wave band: 425~660 cm^{-1} ; (b): II wave band: 845~868 cm^{-1} ; (c): III wave band: 1 320~1 525 cm^{-1}

利用 Origin 软件, 对不同球磨时间样品的红外光谱进行峰值拟合, 获得拟合平滑光谱和对应的二阶导数光谱。由二阶导数光谱确定原光谱中吸收峰和肩峰的具体位置, 再采用原光谱的拟合平滑光谱计算各个子峰的峰面积^[11], 并进行对比分析。不同球磨时间样品在 I 波段(425~660 cm^{-1})的 2 个吸收峰均为 Fe_2O_3 的 Fe—O 键的振动吸收峰, 其拟合平滑光谱与二阶导数光谱见图 5, 对各对应子峰进行峰值拟合, 其拟合结果如表 1 所示。

依据表 1 中 2 个吸收峰所对应的峰面积随球磨时间的变化图, 如图 6 所示。由图 6 可以发现, 这 2 个峰面积有相似的变化规律。随着球磨时间的增加, 473 cm^{-1} 处的吸收峰面积逐渐减少, 相对于球磨 0 h, 10, 20 和 40 h 的吸收峰面积分别减少 48.84%, 65.97%和 93.54%; 540 cm^{-1} 处的吸收峰面积则分别减少 37.11%, 51.76%和 82.85%。这样就定量地确定 Fe_2O_3 随球磨时间增加而减少的量, 从而根据 Fe_2O_3 转变 Fe_3O_4 的反应方程计算出产物中 Fe_3O_4 的生成量; 从球磨 40 h 的 Fe_2O_3 的减少量(82.85%~93.54%), 可计算出生成 Fe_3O_4 的量为(80.04%~90.38%), 由球磨钢球

表 1 不同球磨时间下 I 波段(425~660 cm^{-1})的平滑拟合结果Table 1 Smooth fitting results in I wave band (425~660 cm^{-1}) under different ball milling time

吸收峰 / cm^{-1}	时间 /h	峰位 / cm^{-1}	峰高	半高宽 / cm^{-1}	峰面积
473	0	473	1.021 1	37.440 3	40.427 2
	10	477	0.556 1	34.960 0	20.682 4
	20	475	0.322 0	40.355 8	13.757 5
	40	472	0.067 0	36.822 2	2.613 2
540	0	540	1.504 9	102.719 6	161.927 9
	10	563	1.121 1	86.014 0	101.830 6
	20	568	0.828 9	89.603 7	78.113 0
	40	581	0.321 0	82.580 8	27.770 5

磨损带入的 Fe 氧化生成 Fe_3O_4 的量为 17.25%, 因此可以推断出高能球磨过程中, 物料发生磁性变化(由无磁到强磁)主要是由球磨引起的晶格畸变。球磨 40 h 后, 颗粒超细化, 在纳米尺度下 Fe—O 键的断裂, 晶格发生畸变, 从而为其他离

子的配位创造条件，导致 Fe_2O_3 的价态发生变化，生成 Fe_3O_4 ，并在 BaCO_3 的参与下，生成与 Fe_3O_4 晶体结构相同

的磁性 $\text{Ba}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 固溶体。

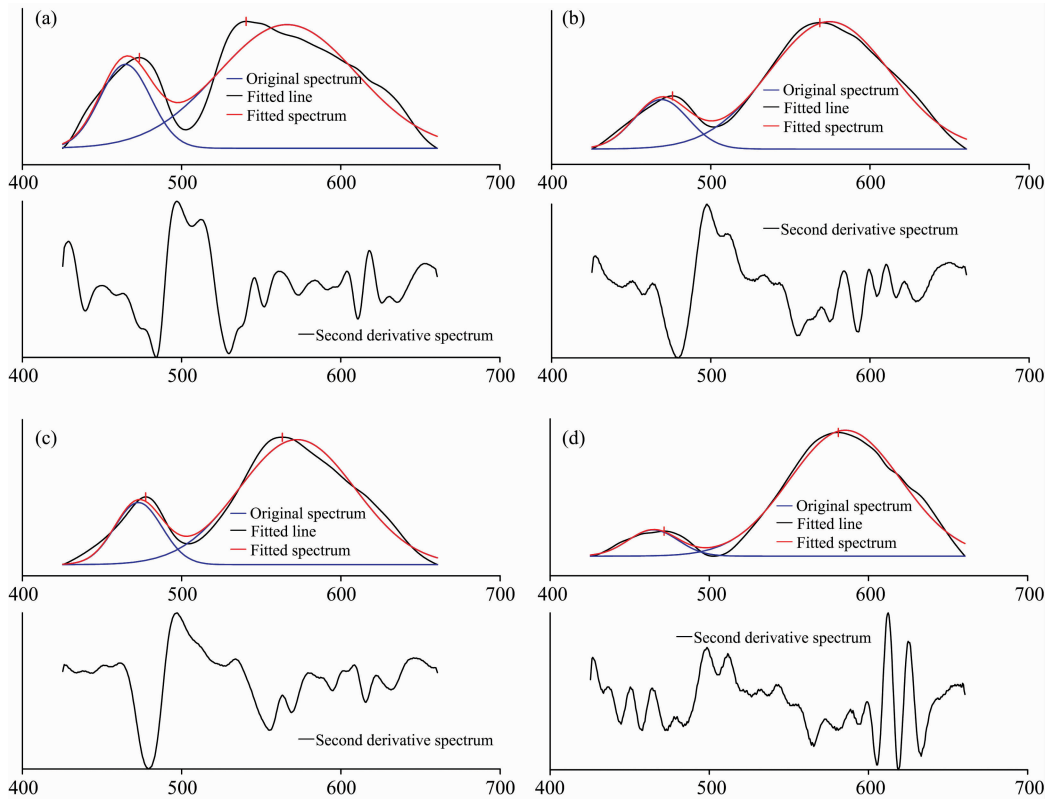


图 5 不同球磨时间下 I 波段 ($425\sim 660\text{ cm}^{-1}$) 的平滑拟合光谱和二阶导数光谱

(a): 0 h; (b): 10 h; (c): 20 h; (d): 40 h

Fig. 5 Smooth fitting and second derivative spectra in I wave band ($425\sim 660\text{ cm}^{-1}$) under different ball milling time

(a): 0 h; (b): 10 h; (c): 20 h; (d): 40 h

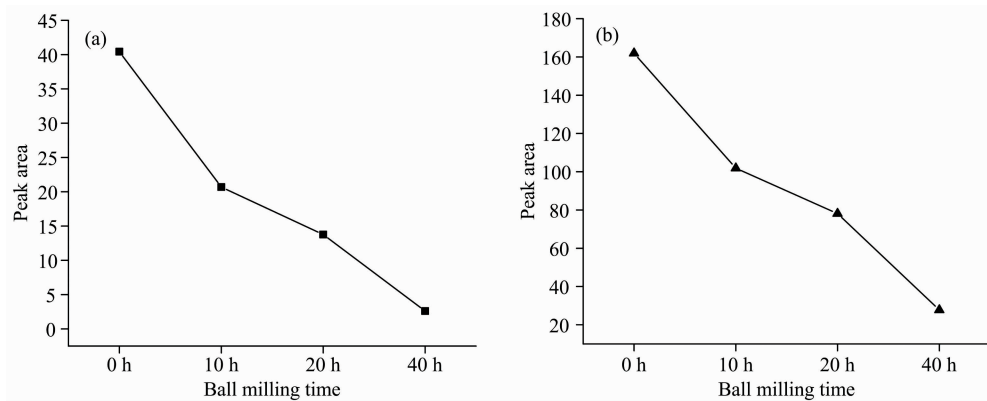


图 6 峰面积随球磨时间变化

(a): 473 cm^{-1} 峰; (b): 540 cm^{-1} 峰

Fig. 6 Changes of peak area with ball milling time

(a): Peak at 473 cm^{-1} ; (b): Peak at 540 cm^{-1}

同理，样品在 II 波段 ($845\sim 868\text{ cm}^{-1}$) 吸收峰为 BaCO_3 的 O—C—O 面内弯曲振动峰，其拟合平滑光谱与二阶导数光谱如图 7 所示。对波数为 856 cm^{-1} 处的吸收峰进行峰值拟

合分析，其拟合计算结果如表 2 所示。依据表 2 中吸收峰的峰面积随球磨时间的变化作图，如图 8 所示。

由图 8 可知，随着球磨时间的增加，在波数 856 cm^{-1} 附

近的吸收峰面积逐渐减少,与未经球磨的峰面积相比,分别减少了 30.62%, 44.71% 和 67.10%。同样,也可定量地确定 BaCO_3 特征峰的峰面积随球磨时间增加而减少的量,但此峰位没有发生移动,说明由 O—C—O 键的面内弯曲振动只引起 BaCO_3 晶体结构发生变化,颗粒的致密度降低,吸附力减弱,粒度减小,并未参与化学反应,因此物料中最后仍残

留少量 BaCO_3 。

在 III 波段($1\ 320\sim 1\ 525\ \text{cm}^{-1}$),对应波数为 $1\ 446\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 BaCO_3 的 C—O 键不对称伸缩振动峰,其拟合平滑光谱与二阶导数光谱如图 9 所示。对其吸收峰进行峰值拟合,其拟合计算结果如表 3 所示。依据表 3 中吸收峰的峰面积随球磨时间的变化做图,其变化规律如图 10 所示。

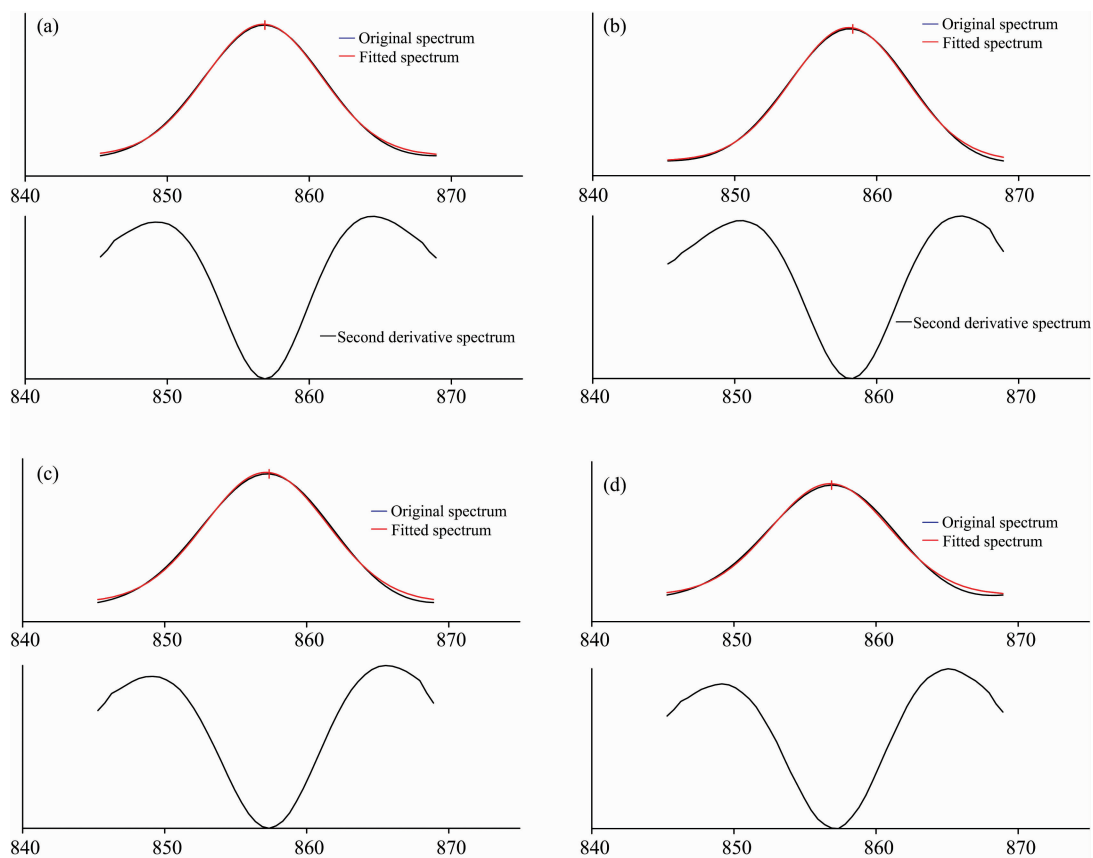


图 7 不同球磨时间下 II 波段($845\sim 868\ \text{cm}^{-1}$)的平滑拟合光谱和二阶导数光谱

(a): 0 h; (b): 10 h; (c): 20 h; (d): 40 h

Fig. 7 Smooth fitting and second derivative spectra in II wave band ($845\sim 868\ \text{cm}^{-1}$) under different ball milling time

(a): 0 h; (b): 10 h; (c): 20 h; (d): 40 h

表 2 不同球磨时间下 II 波段($845\sim 868\ \text{cm}^{-1}$)的平滑拟合结果

Table 2 Smooth fitting results in II wave band ($845\sim 868\ \text{cm}^{-1}$) under different ball milling time

时间/h	峰位/ cm^{-1}	峰高	半高宽/ cm^{-1}	峰面积
0	856.87	0.129 4	9.586 8	1.315 4
10	857.83	0.090 2	9.546 1	0.912 6
20	856.87	0.067 9	10.116 6	0.727 2
40	856.87	0.041 7	9.776 7	0.432 7

图 10 表明,随着球磨时间的增加, $1\ 446\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰峰面积逐渐减少,球磨 10, 20 和 40 h 的面积较未经球磨的分别减少 0.03%, 27.63% 和 57.90%。球磨 10 h 时,峰面积几乎没有发生变化(仅减少 0.03%),而球磨大于 10 h,峰面积下降明显,说明 BaCO_3 在球磨 10 h 后开始细化;由于峰

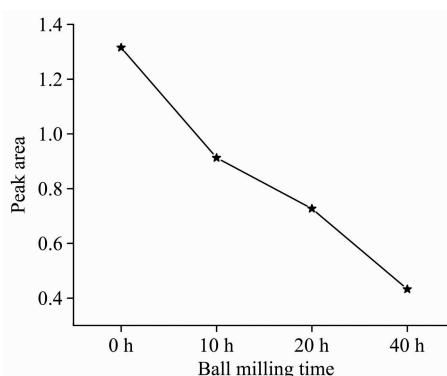


图 8 波数 $856\ \text{cm}^{-1}$ 处峰面积随球磨时间变化
Fig. 8 Area change of peak centered at $856\ \text{cm}^{-1}$ with ball milling time

位发生明显移动,表明在 高能球磨 10 h 后, BaCO_3 发生分解和细化, C—O 键断裂, 生成 BaO , 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 吸附; Ba 的原子半径(2.78 \AA)大于 Fe 的原子半径(1.72 \AA), 但由于高能球磨产生的晶体空位缺陷, 使 Ba 溶入 Fe_2O_3 的晶格中, 形

成与 Fe_2O_3 晶体结构相同的 $\text{Ba}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ 固溶体, 当球磨为 40 h 后, 样品粒度变得更小, 发生“纳米尺寸”效应, 进而形成 $\text{Ba}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 固溶体(有磁性)。

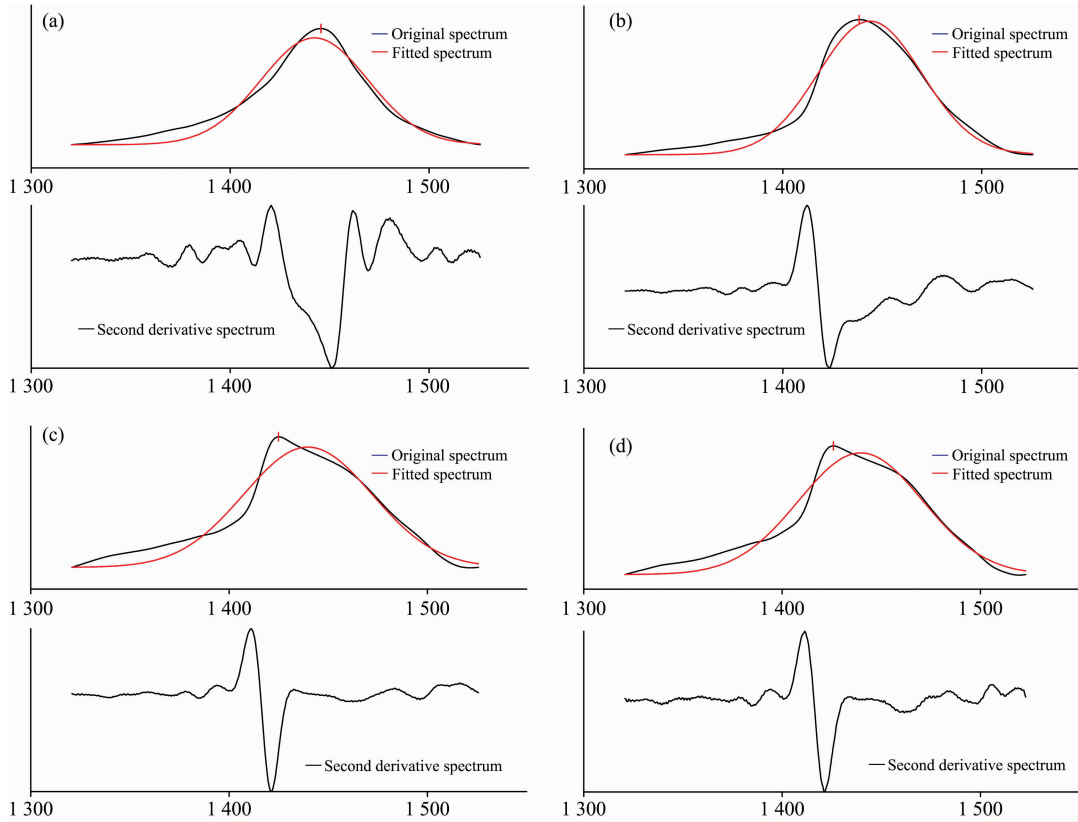


图 9 不同球磨时间下Ⅲ波段(1 320~1 525 cm^{-1})的平滑拟合光谱和二阶导数光谱

Fig. 9 Smoothing curve fitted and second derivative spectra in III wave band(1 320~1 525 cm^{-1}) under different ball milling time

表 3 不同球磨时间下Ⅲ波段(1 320~1 525 cm^{-1})的平滑拟合结果

Table 3 Smoothing fitting results in III wave band (1 320~1 525 cm^{-1}) under different ball milling time

时间/h	峰位/ cm^{-1}	峰高	半高宽/ cm^{-1}	峰面积
0	1 446	0.459 4	63.323 5	30.940 5
10	1 438	0.471 8	61.635 3	30.930 7
20	1 424	0.276 9	76.258 2	22.391 0
40	1 424	0.166 0	73.748 6	13.025 2

通过对 BaCO_3 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 混合料进行高能球磨后的红外光谱分析, 得到与 XRD 和 SEM 检测分析一致的结果。而通过红外光谱的平滑拟合光谱及二阶导数光谱的定量计算, 更能精准的分析材料球磨过程中的细节变化, 如: BaCO_3 分解细化所需的球磨时间, 磨矿 40h 物料中为何残留少量 BaCO_3 以及物料发生磁性变化主要是由球磨引起的晶格畸变成磁性 Fe_3O_4 和 $\text{Ba}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 造成的等等, 这对于后续材料的合成与性能随钡铁氧体前驱体物相不同而发生变化的研究有重要的指导意义。

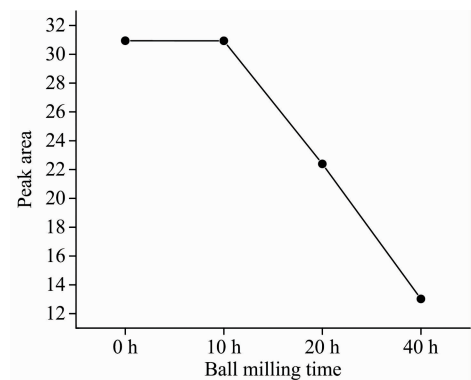


图 10 波数 1 446 cm^{-1} 峰面积随球磨时间变化图
Fig. 10 Area change of peak around at 1 446 cm^{-1} with ball milling time

3 结 论

(1) XRD 及 SEM 检测结果表明, 随高能球磨时间增加, BaCO_3 和 Fe_2O_3 混合料各物相的衍射峰宽度变宽, 粉末细

化, 逐渐产生吸附“团聚”现象; 晶格逐渐发生畸变, 产生晶体空位缺陷, 从而使 Ba 溶入 Fe_2O_3 晶格中生成 $\text{Ba}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ 的固溶体; 当球磨时间大于 40 h 时, 发生“纳米尺寸效应”, 生成有磁性的 Fe_3O_4 以及 $\text{Ba}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 固溶体。

(2) 红外光谱分析结果显示, 随着球磨时间的增加, 波数 692 和 856 cm^{-1} 处的 CO_3^{2-} 的吸收峰峰位并未发生移动, 但峰强减弱, 表明样品粒度变小; 而在波数 473 cm^{-1} 处 Fe—O 键振动吸收峰、1 446 cm^{-1} 处 C—O 键吸收峰以及 540 cm^{-1} 处 Fe—O 键振动吸收峰, 其峰强减小, 峰位均发生明显移动, 表明随着球磨时间增加, BaCO_3 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒粒度变小, 且发生化学吸附。

(3) 通过红外光谱的平滑拟合光谱和二阶导数光谱计算可知, 随球磨时间的增加, 各吸收峰面积均发生了明显减小。相对于未经球磨的峰面积, 在球磨 10, 20 和 40 h 后, 波数 473 cm^{-1} 的 Fe—O 键的振动吸收峰面积分别减少 48.84%, 65.97% 和 93.54%; 而在波数 540 cm^{-1} 处的 Fe—O 键吸收峰面积则分别减少 37.11%, 51.76% 和 82.85%; 同理, 在波数 856 cm^{-1} 处的 O—C—O 键的面内弯曲振动吸收峰面积分别减少 30.62%, 44.71% 和 67.10%; 在波数 1 446 cm^{-1} 处的 C—O 键不对称伸缩振动峰峰面积则分别减少 0.03%, 27.63% 和 57.90%。定量地分析了钡铁氧体前驱体高能球磨过程中的物相变化规律。

References

- [1] CHANG Jing-yu, KONG Di, MA Zhen-zhen, et al(常靖宇, 孔迪, 马振振, 等). Journal of Synthetic Crystals(人工晶体学报), 2017, 46(9): 1786.
- [2] WANG Chun-man, PENG Zhi-jian, WANG Cheng-biao, et al(汪春满, 彭志坚, 王成彪, 等). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程), 2018, 47(S1): 179.
- [3] Hu S L, Liu J, Yu H Y, et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, 473: 79.
- [4] MA Zhi-jun, ZHAO Hai-tao, MANG Chang-ye, et al(马志军, 赵海涛, 莽昌烨, 等). Journal of Synthetic Crystals(人工晶体学报), 2019, 48(11): 2080.
- [5] WU Zhi-fang, LIU Chao, ZHOU Fan(吴志方, 刘超, 周帆). Powder Metallurgy Industry(粉末冶金工业), 2016, 26(2): 58.
- [6] ZHONG Bin, ZHANG Lin, LI Xue-wu(钟斌, 张林, 李雪伍). Journal of Functional Materials(功能材料), 2020, 51(7): 7092.
- [7] WANG Jing-min, ZHANG Jing-chao, ZHANG Zun-ju(王静敏, 张景超, 张尊举). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(1): 161.
- [8] WEN Lu, LIANG Wan-xue, ZHANG Zheng-gang, et al(闻轲, 梁婉雪, 章正刚, 等). Mineral Infrared Spectroscopy(矿物红外光谱学). Chongqing: Chongqing University Press(重庆: 重庆大学出版社), 1988.
- [9] GUAN Ye-bin, TU You-zhi, WANG Xiao-hong, et al(官叶斌, 涂友志, 汪小红, 等). Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报), 2018, 37(5): 1605.
- [10] Rufus A, Sreeju N, Philip D. RSC Advances, 2016, 6(96): 94206.
- [11] WENG Shi-fu, XU Yi-zhuang(翁诗甫, 徐怡庄). Fourier Transform Infrared Spectrum Analysis(傅里叶变换红外光谱分析). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2016.

Infrared Spectral Fitting Analysis of Barium Ferrite Precursor in High Energy Ball Milling Process

YI Shi-wen¹, LI Jie^{1,2*}, WU Jing-xuan¹, ZHANG Wen-hao¹, ZU Peng¹, LI Min¹, LIN Jia-wei¹

1. School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Key Laboratory of Integrated Exploitation of Bayan Obo Multi-Metal Resource, Baotou 014010, China

2. Key Laboratory of New Metal Materials of Inner Mongolia Autonomous Region, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China

Abstract High energy ball milling method was a common method in the process of material preparation, which produced crystal vacancy defects through the material running with high speed to achieve the doping of elements, so the chemical adsorption or chemical reaction has occurred. New phase formed, and it has a great impact on the performance of subsequent synthetic materials. Barium ferrite has been used in many functional materials because of its good magnetic properties. In the paper, barium ferrite precursor was prepared by the high energy ball mill method. Using XRD, SEM and FTIR methods, the changes in phase, microstructure and functional groups of barium ferrite precursor with different high energy ball milling times were investigated. By the second derivative infrared spectroscopy and smooth fitting calculation method, the phase changes were quantitatively analyzed in the process of high-energy ball mill of material. XRD and SEM results show that with the increase of ball milling time, the diffraction peak width of each phase of the barium ferrite precursor becomes wider, the powder is refined, the crystal lattice is gradually distorted, and crystal vacancy defects are produced, so that Ba dissolves into the Fe_2O_3 lattice to produce the solid solution of $\text{Ba}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$, and the adsorption “agglomeration” is produced phenomenon. When the milling time was longer than 40 h, the “nano-size effect” occurred, and magnetic Fe_3O_4 and $\text{Ba}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ solid solutions were generated. The results of infrared spectrum analysis showed that the characteristic peaks of BaCO_3 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ decreased and shifted significantly with the increase of ball milling time, indicating that the particle size of decreased and chemical reactions occurred with the increase of ball milling time. The smooth fitting spectrum and the second derivative spectrum of the infrared spectrum showed that the area of each absorption peak decreased obviously with the increase of the milling time. Compared with that of ball milling under 0h, after ball milling for 10, 20 and 40 h, the vibration absorption peak area of Fe—O bond at 473 cm^{-1} decreased by 48.84%, 65.97% and 93.54%, respectively, and at 540 cm^{-1} , the absorption peak area of the Fe—O bond decreased by 37.11%, 51.76% and 82.85%, respectively. Similarly, the absorption peak area of in-plane bending vibration of the O—C—O bond at 856 cm^{-1} was 30.62%, 44.71% and 67.10%, respectively, and the peak area of C—O bond asymmetric stretching vibration at the wavenumber of 1446 cm^{-1} decreased by 0.03%, 27.63% and 57.90%, respectively, compared with that of ball milling at 0 h. In this way, the phase changes of barium ferrite precursors during high energy ball milling were investigated, and the percentage changes of reaction product content were accurately determined based on quantitative analysis, which has important guiding significance for the research on the changes in subsequent materials synthesis and properties with the phase changes of barium ferrite precursor.

Keywords Barium ferrite precursors; High energy ball milling; Spectral fitting; Second derivative spectrum

(Received Apr. 20, 2021; accepted Jul. 12, 2021)

* Corresponding author