

氯化胆碱-乙二醇-水媒介制备M型钡铁氧体及其相对结晶纯度研究

于巧吉,任本景,孙钰琦,许清馨,王晓仪,于爽,孟锦宏

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院,沈阳 110159)

摘要: 采用氯化胆碱-乙二醇(CC-EG)部分取代水溶剂,以相对结晶纯度(RCP)为实验指标,依据7因素12水平均匀设计方案,经化学共沉淀方法制备得到高结晶度、高纯度的M型钡铁氧体($BaFe_{12}O_{19}$)。通过对制备样品的XRD谱进行分峰拟合,计算各样品的RCP;经二次多项式逐步回归分析,建立RCP与主要合成因素(Fe/Ba摩尔比、CC-EG含量、pH、静置时间、预烧温度、焙烧温度、焙烧时间)间的回归模型;依据回归分析结果,探究模型中各项、各因素及因素间相互作用对RCP影响的主次顺序,揭示了将CC-EG引入 $BaFe_{12}O_{19}$ 合成过程以提高其RCP的可行性。最优水平组合分析及验证实验结果进一步表明:以CC-EG部分取代水溶剂可提高 $BaFe_{12}O_{19}$ 的结晶有序程度并降低其微观应变,因而可明显提高其RCP;XRD、SEM和VSM分析结果表明,RCP的提高明显有助于 $BaFe_{12}O_{19}$ 片状颗粒径向尺寸和饱和磁化强度的提高;以氯化胆碱-乙二醇-水为媒介可制备性能优良的 $BaFe_{12}O_{19}$ 。

关键词: 钡铁氧体;氯化胆碱-乙二醇;化学共沉淀法;均匀设计;相对结晶纯度

中图分类号: TM277

文献标志码: A DOI:10.3969/j.issn.1003-1251.2025.01.008

Preparation of M-type Barium Ferrite Using Choline Chloride-ethylene glycol-water as a Medium and Study of Its Relative Crystal Purity

YU Qiaoji, REN Benjing, SUN Yuqi, XU Qingxin, WANG Xiaoyi, YU Shuang, MENG Jinhong

(Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: Using choline chloride-ethylene glycol (CC-EG) to partially replace the water solvent, taking relative crystal purity (RCP) as the experimental index, and according to the 7-factor 12-level uniform design scheme, high crystallinity and purity M-type barium ferrite ($BaFe_{12}O_{19}$) was prepared by chemical co-precipitation method. The RCP of each sample was calculated by performing peak fitting on the XRD spectrum of the prepared sample, and then a regression model was established between RCP and the main synthesis factors (Fe/Ba molar ratio, CC-EG content, pH value, resting time, pre-calcination temperature, calcination temperature, calcination time) through quadratic polynomial stepwise regression analysis. According to the regression model, the primary and secondary order of each item in the model, the primary and secondary order of factors and the interaction between factors were investigated, and the feasibility of introducing CC-EG into the $BaFe_{12}O_{19}$ synthesis process to improve its RCP value was revealed. The results of optimal level combination analysis and verification experiments further show that partial replacement of water solvent with

CC-EG can improve the crystallization order of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and reduce its microscopic strain, thus significantly improve its RCP. The XRD, SEM and VSM analysis results show that the increase of RCP obviously contributes to the radial size and saturation magnetization of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ with good properties can be prepared by choline chloride-ethylene glycol-water medium.

Key words: barium ferrite; choline chloride-ethylene glycol; chemical co-precipitation method; uniform design; relative crystal purity

M型钡铁氧体($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)因其优异的磁晶各向异性、较高的居里温度、较大的饱和磁化强度及优良的化学稳定性和耐蚀性而广泛应用于电磁吸收、生物医学、电子器件、传感器等领域^[1-2]。 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的性能与其纯度和结晶度密切相关,通常晶体材料纯度越高则性能越优,结晶度反映材料的结晶程度,指物质结晶区域占整个结构区域的比例^[3],功能材料结晶度变化范围较大,且会对材料的熔点、强度、延展度等性能产生明显影响^[4],结晶度是晶体材料研究的重要内容之一。刘湘粤等^[5]以均苯三甲酸、氢氧化钠、亚铁盐为原料,合成了高结晶度和高稳定性的金属-有机框架 MIL-100(Fe) 纳米颗粒,其在紫外光照射下表现出光催化降解罗丹明 B 和甲基橙等有机染料的优异性能;曹立阳等^[6]采用熔融共混法制备了均聚聚丙烯/炭黑复合材料,研究发现结晶度更高的均聚聚丙烯基体可更有效地降低复合材料的渗流阈值;Hosokawa 等^[7]通过喷射研磨技术制备了高性能 Sm-Fe-N 细粉,其粒度分布、结晶度和微观结构研究结果表明,颗粒尺寸减小引起 Sm-Fe-N 结晶度减小,导致其饱和磁化强度降低;牟春阳等^[8]采用化学共沉淀法和二次化学共沉淀法制备得到系列 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, 研究结果显示,提高 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的结晶度可明显促进其饱和磁化强度和矫顽力提高。

制备方法及工艺参数对 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纯度和结晶度影响显著。 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 制备方法较多^[9-13],其中化学共沉淀法因过程简单、易形成单一稳定形貌、易工业化生产等优势而应用较多。然而,传统化学共沉淀法以水为溶剂,金属盐液与碱液快速反应生成沉淀,易引起由沉淀形成的前驱体团聚,进而导致前驱体高温煅烧产物的性能有所下降^[14]。结晶是材料中的原子、分子和离子在相变驱动力的作用下按照一定空间次序排列的过程^[3],晶粒晶界驱动力均匀时,烧结体的晶粒更易于生长且晶粒尺寸分布更均匀,通过调整溶剂可以调节晶粒的生长趋势^[15-16]。

低共熔溶剂(DESs)是由氢键供体与氢键受

体构成的混合物,其熔点显著低于两种单一组分的熔点,理想情况下为室温。由于存在大量的氢键,DESs 对多数无机物及难溶于水的有机物均表现出良好的溶剂性能,不仅在冶金、药物增溶和气体吸收方面应用优势突出^[17],且近年来以其替代传统溶剂在无机材料制备领域也展现出良好的应用前景。Cun 等^[18]以氯化胆碱-二甘醇为溶剂,采用离子热沉淀法制备出单晶平均尺寸约为 30 nm 的纤锌矿 ZnO 单晶,其降解亚甲基蓝(浓度为 20 mg/L)的速率达到 0.058 min^{-1} 。Wei 等^[19]以氯化胆碱-尿素为溶剂,采用电化学合成法首次制备了形状和大小可控的纳米晶 Pt,其比商业黑色 Pt 催化剂具有更高的电催化活性和稳定性。Aruchamy 等^[20]以高锰酸钾为前驱体、氯化胆碱-乙二醇(CC-EG)为环保溶剂兼还原剂,室温下采用一步合成法制备的纳米结构 Mn_xO_y ,具有较大的水通量、比电容和较优的亚甲基蓝降解能力。

考虑 DESs 作为无机材料合成溶剂的优势及均匀设计法的特点,本文以 CC-EG 部分取代化学共沉淀法的传统水溶剂,通过均匀设计优化实验方案制备 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 。合成晶体材料时通常分别以纯度和结晶度为实验指标进行研究,过程繁琐、耗时且误差相对较大,本文提出以相对结晶纯度(relative crystal purity, RCP,指物质某一组份结晶区域的纯度,可同时反映纯度和结晶度的高低)为实验指标,重点研究加入 CC-EG 对 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的 RCP 影响。通过对均匀实验结果的回归分析,建立 RCP 与主要合成因素间的函数关系,探究合成因素显著性和最优水平组合,以获得高结晶度的纯 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 。

1 实验部分

1.1 均匀设计实验方案

以 RCP 为实验指标,选取化学共沉淀法制备 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的七个主要影响因素,包括 Fe/Ba 摩尔比(X_1)、CC-EG 含量(X_2)、pH(X_3)、静置时间(X_4)、预烧温度(X_5)、焙烧温度(X_6)、煅烧时间

(X_7),各因素均选取 12 个水平。考虑实验因素、水平以及实验效率,按照均匀设计表 $U_{12}^*(12^{10})$ 设

计实验,具体方案如表 1 所示,分别进行 12 次合成实验,制得样品编号对应为 $S_1 \sim S_{12}$ 。

表 1 均匀设计实验方案及实验结果

Table 1 Uniform experimental arrangement and experimental results

样品	因素							RCP/%
	X_1	$X_2/\%$	X_3	X_4/h	$X_5/^\circ\text{C}$	$X_6/^\circ\text{C}$	X_7/min	
S_1	9.8	9	10.6	31	360	1 152	180	96.59
S_2	10.0	27	13.0	9	180	1 368	165	48.63
S_3	10.2	45	10.2	44	0	984	150	61.60
S_4	10.4	63	12.6	22	405	900	135	45.54
S_5	10.6	81	9.8	0	225	1 180	120	57.63
S_6	10.8	100	12.2	36	45	1 096	105	62.40
S_7	11.0	0	9.4	13	450	1 012	90	49.79
S_8	11.2	18	11.8	48	270	928	75	48.02
S_9	11.4	36	9.0	26	90	1 200	60	65.42
S_{10}	11.6	54	11.4	5	500	1 124	45	78.64
S_{11}	11.8	72	8.6	40	316	1 040	30	73.67
S_{12}	12.0	90	11.0	17	135	956	15	78.28

1.2 实验材料与方法

1.2.1 实验材料

九水合硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠(NaOH)、碳酸钠(Na_2CO_3),天津市大茂化学试剂厂;硝酸钡($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),天津基准化学试剂有限公司;氯化胆碱($\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ClNO}$,CC),上海麦克林生化科技有限公司;乙二醇($(\text{CH}_2\text{OH})_2$,EG),天津市富宇精细化工有限公司。实验所用试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

1.2.2 合成方法

分别称取一定量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,加入 CC-EG,与水混合后形成盐溶液;称取一定量的 Na_2CO_3 和 NaOH (Na_2CO_3 与 NaOH 物质的量比为 5:1)溶于去离子水得到碱溶液;在 40°C 连续搅拌条件下向盐溶液中滴加碱溶液,至指定 pH;静置一段时间后,将沉淀进行过滤、水洗、烘干,得到前驱体;将前驱体在一定温度下煅烧后得到最终产物 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 。

1.3 材料表征

采用日本理学 D/max-RB 型 X 射线衍射仪(XRD)进行样品的物相组成分析($\text{CuK}\alpha$ 辐射,靶电压为 40 kV,靶电流为 100 mA,扫描速度为 $6^\circ/\text{min}$),采用北京博纳科技有限公司 MDI Jade6.5 软件进行 XRD 数据的分峰拟合;采用德国 ZEISS 公司 GeminiSEM 300 型扫描电子显微镜(SEM)分析产物的表面形貌;采用美国 LakeShore 公司 7404 型振动样品磁强计(VSM)测试产物的磁滞回线(最大磁场强度为 2 T)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析及 RCP 计算

测试得到样品 $S_1 \sim S_{12}$ 的 XRD 谱如图 1 所示。为获得较为准确的衍射峰参数,采用 Jade 软件对 $S_1 \sim S_{12}$ 的 XRD 谱进行分峰拟合,拟合结果如图 2 所示,分峰拟合误差均不大于 5%,拟合效果显著,结果可靠^[21]。以半峰宽 0.3° 为标准,将 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 所有晶面衍射峰分为晶态峰和非晶态峰^[8],根据式(1)计算各样品的 RCP^[21-22],计算结果如表 1 所示。

$$R = \frac{A_1}{A_2 + A_3} \quad (1)$$

式中: R 表示样品的 RCP; A_1 为钡铁氧体晶态峰面积; A_2 为所有物相晶态峰面积; A_3 为所有物相非晶态峰面积。

2.2 实验结果回归分析

以合成因素 $X_1 \sim X_7$ 为自变量,以 RCP 为因变量(实验指标),采用 Excel 软件对表 1 中数据进行多元线性回归分析,结果显示回归方程的统计量 p 值(0.93)大于 0.05,表明 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的 RCP 与其主要合成因素间的多元线性关系不显著。因此,以 RCP(用 y 表示)为实验指标,选用 DPS 数据处理系统对表 1 中的均匀设计实验结果进行二次多项式逐步回归分析,结果如表 2 所示,回归方程为

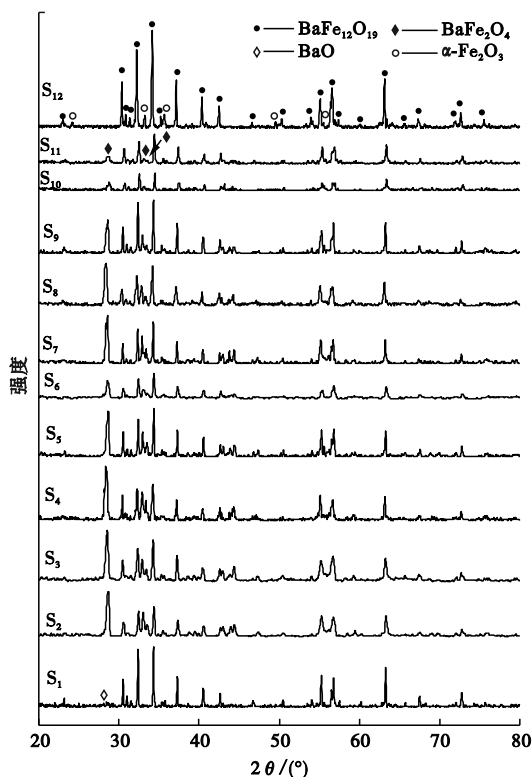


图1 制备样品的XRD图

Fig. 1 XRD patterns of the prepared samples

$$y = -821.469 + 138.055X_3 - 0.532X_6 - 6.462X_3X_3 + 0.004X_7X_7 + 0.057X_1X_6 + 0.008X_2X_4 - 0.0004X_2X_7 - 0.007X_3X_4 + 0.0007X_4X_5 + 0.0003X_5X_7 \quad (2)$$

二次多项式回归方程的相关系数为0.9999,表明式(2)所示BaFe₁₂O₁₉的RCP与主要合成因素间的关系高度显著。

表2 二次多项式逐步回归分析结果

Table 2 Quadratic polynomial stepwise regression analysis results

项	偏相关系数	<i>p</i> 值	<i>t</i> 值
$r(y, X_3)$	1.000 0	0.000 1	108.281 9
$r(y, X_6)$	-0.999 9	0.000 2	70.894 0
$r(y, X_3^2)$	-1.000 0	0.000 1	110.074 7
$r(y, X_7^2)$	0.999 9	0.000 1	87.966 9
$r(y, X_1X_6)$	0.999 9	0.000 1	81.644 0
$r(y, X_2X_4)$	0.999 9	0.000 3	58.088 8
$r(y, X_2X_7)$	-0.996 7	0.006 5	12.328 9
$r(y, X_3X_4)$	-0.985 1	0.029 2	5.726 0
$r(y, X_4X_5)$	0.998 0	0.004 1	15.646 2
$r(y, X_5X_7)$	0.999 3	0.001 5	25.977 7

表2中各项的*p*值均小于0.05,说明方程中

各项对RCP的影响程度均显著;*t*值反映各项对RCP的相对影响程度,由表2可知,各项对RCP影响程度按由大到小排序为 X_3^2 、 X_3 、 X_7^2 、 X_1X_6 、 X_6 、 X_2X_4 、 X_5X_7 、 X_4X_5 、 X_2X_7 、 X_3X_4 ,且六种交互作用对RCP的影响程度按由大到小排序为 X_1 与 X_6 、 X_2 与 X_4 、 X_5 与 X_7 、 X_4 与 X_5 、 X_2 与 X_7 、 X_3 与 X_4 ; $r(y, X_2X_4)$ 的偏相关系数(0.9999)大于0,表明 X_2 与 X_4 的交互作用对 y 呈正相关影响且影响程度相对较大,故化学共沉淀法合成BaFe₁₂O₁₉时不但延长静置时间有利于提高RCP,而且加入CC-EG也有利于提高RCP。各变量与RCP关系曲线的斜率大小可反映其对RCP的影响程度,斜率越大则影响程度越大。根据DPS软件给出的RCP对各变量的一阶偏导数可知,各因素对RCP影响程度按由大到小排序为Fe/Ba摩尔比、pH、焙烧时间、静置时间、CC-EG含量、焙烧温度、预烧温度。传统化学共沉淀法以水为溶剂,前驱体焙烧温度是影响BaFe₁₂O₁₉性能或结晶度的关键因素^[23-25]。以上分析结果说明CC-EG含量对BaFe₁₂O₁₉的RCP影响较焙烧温度和预烧温度更为明显,进一步表明,在相同前驱体焙烧温度下以CC-EG部分取代水溶剂制备BaFe₁₂O₁₉,有望进一步提高其RCP。

2.3 最优水平组合分析及验证实验

由DPS软件回归分析得到最优水平组合:Fe/Ba摩尔比为12,CC-EG含量为7%,pH为10.3,静置时间为32h,预烧温度为361℃,焙烧温度为1156℃,煅烧时间为180min。依据最优水平组合进行合成实验得到BaFe₁₂O₁₉样品,编号为S_{CC-EG}。为进一步对比分析以CC-EG部分取代水溶剂对BaFe₁₂O₁₉的RCP影响,将最优水平组合中CC-EG含量变为0%,即以水为溶剂进行合成实验得到BaFe₁₂O₁₉样品,编号为S_{H₂O}。

图3为S_{CC-EG}和S_{H₂O}的XRD图及分峰拟合图。由图3(a)和图3(d)可知,S_{CC-EG}和S_{H₂O}均为BaFe₁₂O₁₉。由图3(b)和图3(e)计算得到S_{CC-EG}和S_{H₂O}的RCP如表3所示。依据均匀设计实验方案合成的12个样品中S1的RCP最高(96.59%)(表1),按照最优水平组合制备样品S_{CC-EG}的RCP(99.28%)较其进一步提高,说明由DPS软件得到的最优水平组合合理;S_{CC-EG}的RCP明显高于S_{H₂O}的RCP,进一步验证了在相同合成条件下,以CC-EG部分取代水溶剂能有效提高BaFe₁₂O₁₉的RCP。根据分峰拟合得到的衍射峰参数,由谢乐公式^[26](式(3))和微观应变公式^[27]

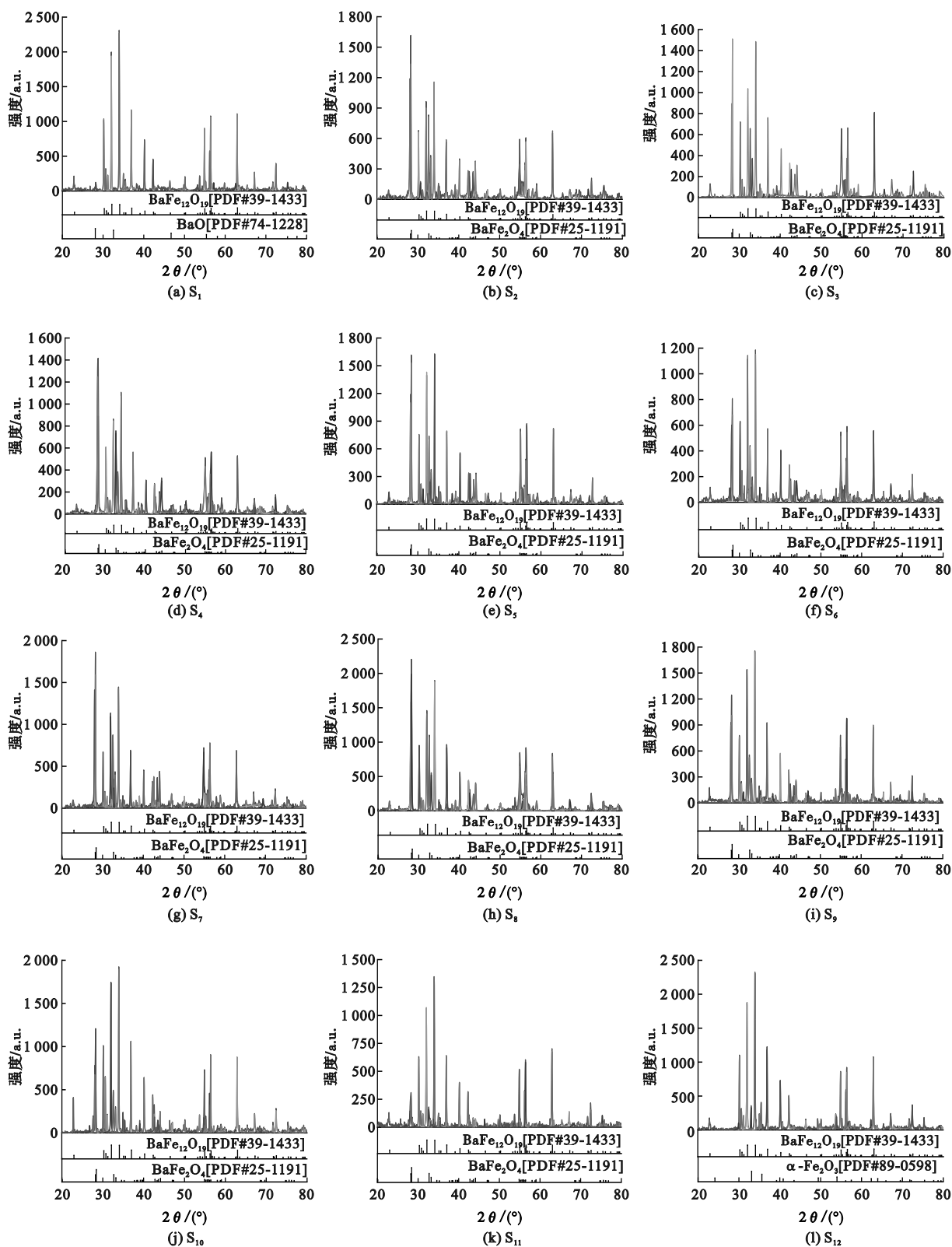


图 2 样品 S₁ ~ S₁₂ 的 XRD 分峰拟合图

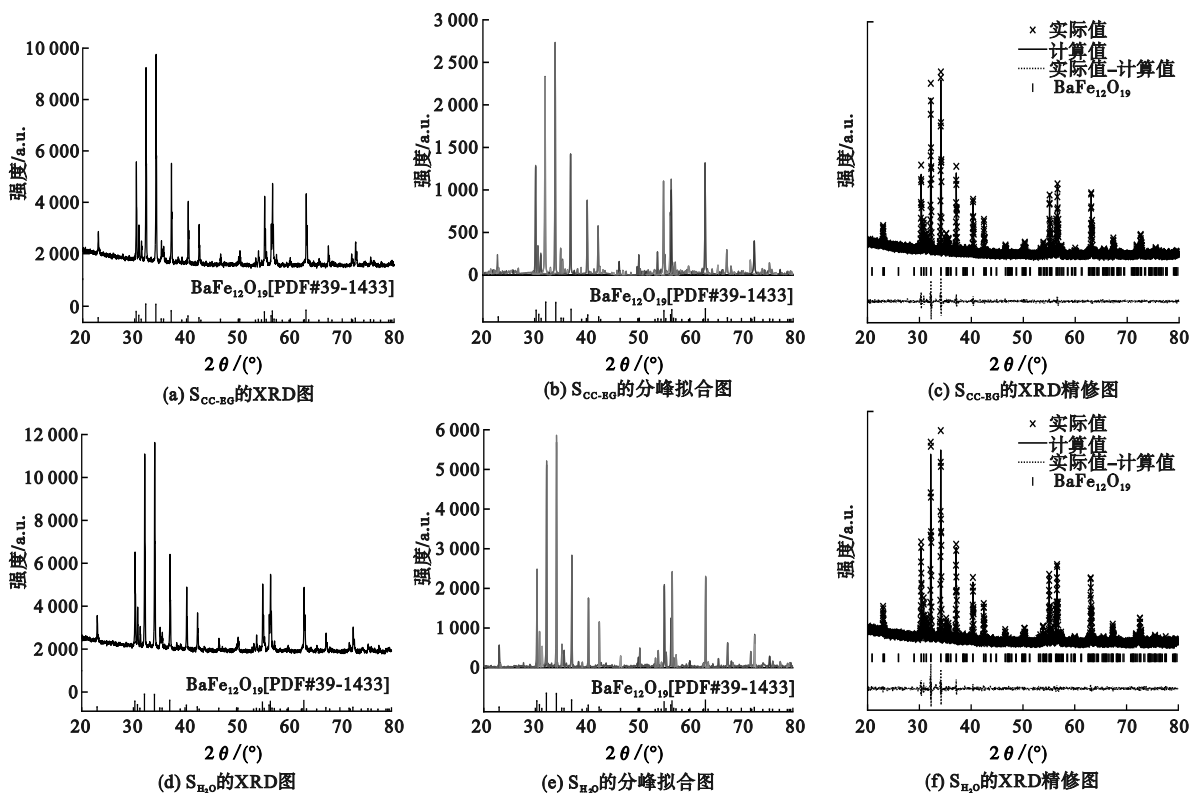
Fig. 2 XRD peak fitting diagrams of uniformly designed experimental samples (S₁ ~ S₁₂)

(式(4))分别计算 BaFe₁₂O₁₉的(107)与(114)晶面上的晶粒尺寸 D 与微观应变 ε 。

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \quad (4)$$

式中: λ 为 X 射线波长; β 为半峰宽; θ 为布拉格角。计算结果见表 3 所示。

图3 S_{CC-EG} 和 S_{H_2O} 的 XRD 图、分峰拟合图和 XRD 精修图Fig. 3 XRD patterns, peak fitting patterns and refined XRD patterns of S_{CC-EG} and S_{H_2O} 表3 S_{CC-EG} 和 S_{H_2O} 的 RCP 及 D 、 ε Table 3 RCP and D , ε of S_{CC-EG} and S_{H_2O}

样品	RCP/%	D /nm		$\varepsilon/10^{-3}$	
		(107)	(114)	(107)	(114)
S_{CC-EG}	99.28	67.02	69.64	5.11	4.92
S_{H_2O}	93.67	44.17	46.65	7.76	7.35

由表3可知,与 S_{H_2O} 相比, S_{CC-EG} 的晶粒尺寸显著增大且微观应变明显减小,说明 S_{CC-EG} 晶格畸变程度更低,晶体中各微粒按照一定空间次序排列的有序程度更加接近理想晶体。

使用 GSAS 软件对 S_{CC-EG} 和 S_{H_2O} 的 XRD 图进行 Rietveld 精修,如图3(c)和图3(f)所示。由精修结果得到的原子占位率信息如表4所示。通常,占位率低于标准值说明该位置部分空缺或部分由其他原子占据,反之则说明该位置的原子存在密堆积。由表4可知,与 S_{H_2O} 比较, S_{CC-EG} 的占位率更接近标准值(COD ID 9008137),进一步表明 S_{CC-EG} 具有更加有序规则的空间结构。综上,加入 CC-EG 可以提高 $BaFe_{12}O_{19}$ 的晶体结构有序程度,进而提高其结晶度^[28]。

图4为 S_{CC-EG} 和 S_{H_2O} 的 SEM 图。由图4可知: S_{CC-EG} 和 S_{H_2O} 颗粒均为近六角或不规则片状形

表4 S_{CC-EG} 和 S_{H_2O} 的金属原子占位率和威科夫(Wyckoff)位置Table 4 Metal atom occupancy rate and Wyckoff site of S_{CC-EG} and S_{H_2O}

金属原子	Wyckoff 位置	占位率		
		S_{CC-EG}	S_{H_2O}	标准值
Ba	2c	1.000 0	0.978 4	1.0
Fe1	2a	1.000 0	0.946 5	1.0
Fe2	4e	0.522 5	0.522 9	0.5
Fe3	4f	1.000 0	1.000 0	1.0
Fe4	4f	1.000 0	1.000 0	1.0
Fe5	12k	0.985 8	0.973 5	1.0

貌, S_{CC-EG} 颗粒的形貌更接近六角片状且棱角更明显; S_{CC-EG} 颗粒径向尺寸(约 2.1 ~ 3.5 μm)明显大于 S_{H_2O} 颗粒径向尺寸(约 0.3 ~ 3.0 μm , 且多为 0.6 ~ 1.6 μm), 且两者均大于谢乐公式计算值(表3)。因此, SEM 中观察到的 $BaFe_{12}O_{19}$ 颗粒是由单晶粒子排列而成的多晶粒子。CC-EG 部分取代水溶剂会促进 $BaFe_{12}O_{19}$ 空间结构更加有序, 不仅会促进单晶粒子生长, 还可使晶粒沿二维方向堆积的规整度和数量提高, 进而使片状颗粒的径向尺寸增大。

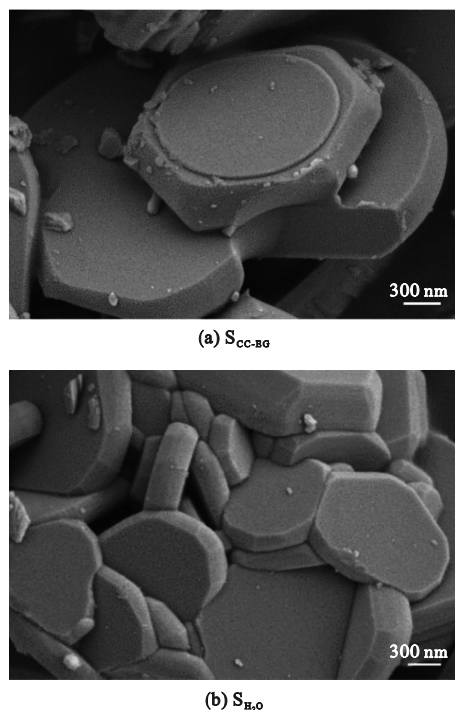
图 4 S_{CC-EG} 和 S_{H_2O} 的 SEM 图Fig. 4 SEM images of S_{CC-EG} and S_{H_2O}

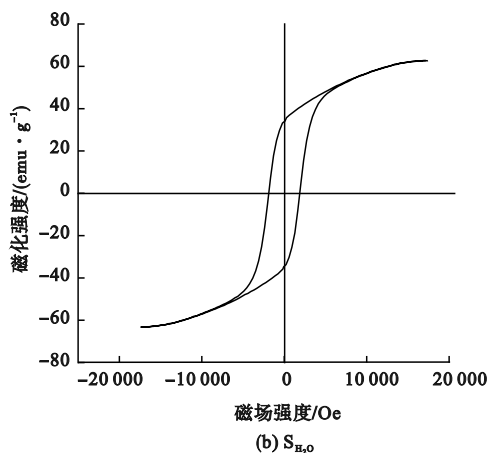
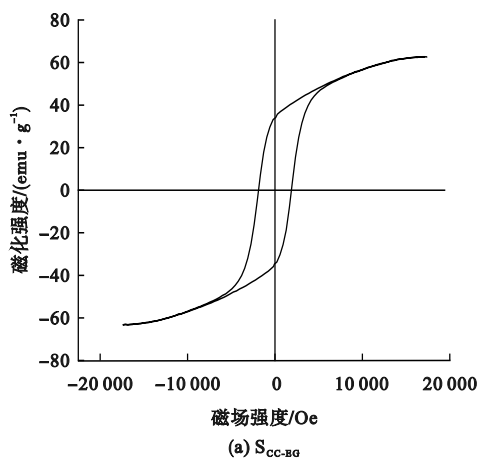
图 5 为 S_{CC-EG} 和 S_{H_2O} 的 VSM 图。由图 5 可知, S_{CC-EG} 的饱和磁化强度 (67.59 emu/g) 较 S_{H_2O} (62.72 emu/g) 明显提高, S_{CC-EG} 的矫顽力 (1891 Oe) 较 S_{H_2O} (1875 Oe) 略有提高。

综合 XRD、SEM 和 VSM 分析结果可知, 提高 $BaFe_{12}O_{19}$ 的 RCP 可明显促进其片状颗粒径向尺寸和饱和磁化强度的提升, 以 CC-EG 部分取代水溶剂可有效提高化学共沉淀法制备 $BaFe_{12}O_{19}$ 的 RCP, 即同时提高 $BaFe_{12}O_{19}$ 的纯度和结晶度。因此, 以氯化胆碱-乙二醇-水为媒介经化学共沉淀法制备 $BaFe_{12}O_{19}$ 对其性能改善及实际应用意义明显。

3 结论

1) 以氯化胆碱-乙二醇-水溶液为溶剂, 采用化学共沉淀法制得高结晶度的纯相 $BaFe_{12}O_{19}$ 。

2) 以同时反映 $BaFe_{12}O_{19}$ 结晶度和纯度的 RCP 为实验指标, 确定了均匀设计优化实验方案; 依据均匀实验结果建立了 RCP 与主要合成因素间的多元非线性回归方程; 对均匀实验样品的 XRD 图进行分峰拟合, 由拟合衍射峰参数计算 RCP, 降低了 RCP 的计算误差并提高了回归方程的可靠性。

图 5 S_{CC-EG} 和 S_{H_2O} 的 VSM 图Fig. 5 VSM diagrams of S_{CC-EG} and S_{H_2O}

3) 依据回归方程, 分别探究了方程中各项、各合成因素及合成因素间相互作用等影响 RCP 的次要顺序, 结果表明, CC-EG 含量与静置时间之间的相互作用对 RCP 具有正相关显著影响, 加入 CC-EG 有利于提高化学共沉淀法制备 $BaFe_{12}O_{19}$ 的 RCP。最优水平组合的验证实验结果也表明, 以 CC-EG 部分取代水溶剂可明显提高 $BaFe_{12}O_{19}$ 的 RCP, 主要归因于以 CC-EG 部分取代水溶剂可提高 $BaFe_{12}O_{19}$ 的结晶有序程度并降低其微观应变。

4) 样品的 SEM 及 VSM 分析结果表明, 提高 $BaFe_{12}O_{19}$ 的 RCP 对其片状颗粒径向尺寸及饱和磁化强度的提升具有明显促进作用。

参考文献 (References):

- [1] LIM E S, KIM H K D, KANG Y M. Control of electromagnetic wave absorption properties in La-Co-Ti substituted M-type hexaferrite-epoxy composites [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2021, 517: 167397.
- [2] JIN Y X, XIAO W, MA L, et al. Effect of Ce doping on electromagnetic characteristics and absorbing properties of M-type

- barium ferrite [J]. *Materials Today Communications*, 2024, 39:108596.
- [3] WU X M, CHU F Q, MA Q. Frosting model based on phase change driving force [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017, 110:760–767.
- [4] FARROW G. Crystallinity, ‘crystallite size’ and melting point of polypropylene [J]. *Polymer*, 1963, 4:191–197.
- [5] 刘湘粤, 张宇, 王晨, 等. 亚铁盐制备高结晶度 MIL-100 (Fe) 纳米材料及其光降解有机染料性能 [J]. *材料工程*, 2018, 46(10):127–134.
- LIU X Y, ZHANG Y, WANG C, et al. Highly crystalline MIL-100(Fe) nanoparticles prepared from ferrous salts and applications in photodegradation of organic dyes [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(10):127–134. (in Chinese)
- [6] 曹立阳, 季铁正, 张教强, 等. 结晶度对 PP/CB 复合材料电性能的影响 [J]. *工程塑料应用*, 2018, 46(7):18–23.
- CAO L Y, JI T Z, ZHANG J Q, et al. Effect of degree of crystallinity on electrical properties of PP/CB composites [J]. *Engineering Plastics Application*, 2018, 46(7):18–23. (in Chinese)
- [7] HOSOKAWA A, YAMAGUCHI W, SUZUKI K, et al. Influences of microstructure on macroscopic crystallinity and magnetic properties of Sm-Fe-N fine powder produced by jet-milling [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 869:159288.
- [8] 牟春阳, 曹晓晖, 关山月, 等. M 型铁氧体结晶度分析及其对磁性能的影响 [J]. *电镀与精饰*, 2022, 44(10):54–59.
- MU C Y, CAO X H, GUAN S Y, et al. Crystallinity analysis of M-type ferrite and its effect on magnetic properties [J]. *Plating and Finishing*, 2022, 44(10):54–59. (in Chinese)
- [9] SHAN S, LI J, ZHAO X, et al. Magnetic properties of Sm-doped M-type barium ferrite by high-energy ball mill-assisted solid-phase reaction method [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2024, 589:171558.
- [10] SECU M, SECU C E, MATEI E, et al. Structural and magneto-optical investigations of citrate sol-gel derived barium hexaferrite nanocrystalline powder [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 983:173897.
- [11] SAKTHIPANDI K, VENKATESAN K, PURUSHOTHAMAN G, et al. Study of phase transition temperature in defect-induced barium hexaferrite [J]. *Materials Letters*, 2024, 363:136257.
- [12] 贾雪菲, 常乾, 曹雪芳, 等. 低频磁损耗型吸波材料研究进展 [J]. *功能材料*, 2022, 53(12):12028–12032, 12038.
- JIA X F, CHANG Q, CAO X F, et al. Research progress of low frequency magnetic loss absorbing materials [J]. *Journal of Functional Materials*, 2022, 53(12):12028–12032, 12038. (in Chinese)
- [13] 孟蝶, 孟锦宏, 曹晓晖, 等. 均匀设计在 M 型钡铁氧体制备中的应用 [J]. *沈阳理工大学学报*, 2015, 34(2):39–43.
- MENG D, MENG J H, CAO X H, et al. Application of uniform design to preparation of M-type barium ferrite [J]. *Journal of Shenyang Ligong University*, 2015, 34(2):39–43. (in Chinese)
- [14] 龙春泉, 刘颖, 余智勇. 共沉淀法制备钡铁氧体 [J]. *过程工程学报*, 2004, 4(5):434–437.
- LONG C Q, LIU Y, YU Z Y. Preparation of barium ferrite by coprecipitation method [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2004, 4(5):434–437. (in Chinese)
- [15] MUSTAFA S M, BARZINJY A A, HAMAD A H, et al. Beta-ine-based deep eutectic solvents mediated synthesis of zinc oxide nanoparticles at low temperature [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(19):28951–28960.
- [16] GONTRANI L, DONIA D T, MARIA BAUER E, et al. Novel synthesis of zinc oxide nanoparticles from type IV deep eutectic solvents [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2023, 545:121268.
- [17] 龙秉文, 徐天文, 翟爱平, 等. 低共熔溶剂在催化材料制备中的应用研究进展 [J]. *现代化工*, 2022, 42(3):31–36.
- LONG B W, XU T W, ZHAI A P, et al. Research advances about applications of deep eutectic solvents in preparation of catalysis materials [J]. *Modern Chemical Industry*, 2022, 42(3):31–36. (in Chinese)
- [18] CUN T X, DONG C J, HUANG Q. Ionothermal precipitation of highly dispersive ZnO nanoparticles with improved photocatalytic performance [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 384:73–82.
- [19] WEI L, ZHOU Z Y, CHEN S P, et al. Electrochemically shape-controlled synthesis in deep eutectic solvents: triambic icosahedral platinum nanocrystals with high-index facets and their enhanced catalytic activity [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(95):11152–11154.
- [20] ARUCHAMY K, MAALIGE R N, HALANUR M M, et al. Ultrafast synthesis of exfoliated manganese oxides in deep eutectic solvents for water purification and energy storage [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379:122327.
- [21] 朱育平, 陈晓. 分峰计算结晶度的问题探讨 [J]. *实验室研究与探索*, 2010, 29(3):41–43.
- ZHU Y P, CHEN X. Discussion on crystallinity calculated by the technology of peak separation [J]. *Research and Exploration in Laboratory*, 2010, 29(3):41–43. (in Chinese)
- [22] 杜宝石, 张逸民, 徐文颐. X 射线衍射法测定氯磺化聚乙烯硫化胶的结晶度 [J]. *高分子材料科学与工程*, 1996, 12(1):124–127.
- DU B S, ZHANG Y M, XU W Y. The determination of crystallinity of chlorosulfonated polyethylene vulcanizate by XRD method [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 1996, 12(1):124–127. (in Chinese)
- [23] GAO M, YOU R S, WANG Y F, et al. Effect of annealing atmosphere on microstructure, magnetic, and microwave properties of barium hexaferrite thin films [J]. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2022, 35(12):3683–3688.
- [24] ZENG Z X, ZHANG Q, WU H, et al. Influence of calcination temperature on structure and multiferroic properties of barium ferrite ceramics [J]. *Processing and Application of Ceramics*, 2022, 16(2):106–114.
- [25] CHANDA S, BHARADWAJ S, SRINIVAS A, et al. Estimation of iron ion distribution at various sites contributing to saturation magnetization in barium hexaferrite at different sintering temperatures [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2021, 155:110120.
- [26] RIYATUN, KUSUMANINGSIH T, SUPRIYANTO A, et al. Nanoparticle-preparation-procedure tune of physical, antibacterial, and photocatalyst properties on silver substituted cobalt ferrite [J]. *Results in Engineering*, 2023, 18:101085.
- [27] JOSHI H, RUBAN KUMAR A. Magnetic and dielectric response of M-type barium hexaferrite [J]. *Journal of the Indian Chemical Society*, 2022, 99(9):100646.
- [28] ANJUM S, TUFAIL R, RASHID K, et al. Effect of cobalt doping on crystallinity, stability, magnetic and optical properties of magnetic iron oxide nano-particles [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, 432:198–207.