

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C04B 35/62A

C04B 35/14

C04B 35/26



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011297.8

[43] 公开日 2005 年 7 月 13 日

[11] 公开号 CN 1636936A

[22] 申请日 2004. 12. 3

[21] 申请号 200410011297.8

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 颜世峰 周恩乐

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称 尖晶石型铁氧体纳米复合材料的制备方法

[57] 摘要

本发明属于尖晶石型铁氧体纳米复合材料的制备方法。这种方法是溶胶-凝胶法和低温燃烧合成的有机结合,其实质是一种剧烈的氧化还原反应。在溶胶形成过程中引入燃料或氧化剂如柠檬酸,进一步脱水所得凝胶在空气中点燃,氧化剂与硝酸盐反应,瞬时产生的高温促使了尖晶石结构的铁氧体形成。本发明克服传统方法的缺点,原料价廉,方法简单,快速可行,耗能低,工艺过程易于控制,自燃烧后直接得到均相分散的尖晶石型铁氧体 $\text{AFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料,便于工业化生产。

ISSN 1008-4274

1、一种尖晶石型铁氧体纳米复合材料的制备方法，其特征在于纳米复合材料为 $(A_xB_{1-x})Fe_2O_4/SiO_2$ ，其中 SiO_2 重量百分数为 0-90%，首先将乙醇稀释的正硅酸乙酯慢慢加入去离子水中，正硅酸乙酯：乙醇：去离子水的摩尔比为 1-5:2-6:3-10，用醋酸调节溶液的 PH 值为 1-4，前驱溶液在 30-70℃ 保持 1-4 小时，正硅酸乙酯水解得透明粘稠的溶胶 I；将 $Fe(NO_3)_3$ ， $A(NO_3)_2$ ， $B(NO_3)_2$ 和柠檬酸溶解在去离子水中配成溶液 II，其中 A, B 为二价金属离子 Ni, Zn 或 Mn，柠檬酸：金属离子摩尔比为 1-3:1-6；将溶胶 I 和溶液 II 混合，控制最终溶液中柠檬酸的浓度为 0.5-3mol/l，加入氨水，调节 PH 值为 4-9，溶液在 70-110℃ 蒸发得透明的溶胶，然后在 110-150℃ 干燥 9-30h 得干凝胶，将干凝胶在空气中点燃得到红棕色膨松的粉末即为 $(A_xB_{1-x})Fe_2O_4/SiO_2$ 纳米复合材料。

尖晶石型铁氧体纳米复合材料的制备方法

技术领域

本发明属于尖晶石型铁氧体纳米复合材料的制备方法。

背景技术

尖晶石型软磁铁氧体结构式为 $(A_xB_{1-x})Fe_2O_4$ ，其中 A, B 为二价金属离子，如 Ni, Zn, Mn 等。纳米尖晶石型铁氧体材料熔点低、比热高、膨胀系数大，并具有低的饱和磁矩和高的磁化率，以及宽的光吸收频率，其不同于常规材料的特征主要表现为：超顺磁性、高矫顽力、低居里温度和高磁化率。由于电阻率极高，磁谱特性好，极适宜在高频和超高频下应用，因此广泛用作磁头材料、巨磁材料、微波磁性材料等。但纳米材料表面能大，易团聚，使得其优越的性能难以开发。为减少晶粒粗化和粒子团聚现象，通常通过合成纳米复合材料的方法将铁氧体纳米粒子分散于绝缘基体，如二氧化硅内。1999 年 Adriana S. Albuquerque 等人在 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 277-280 期，第 277-280 页上发表了“A study of nanocrystalline NiZn-ferrite-SiO₂ synthesized by sol-gel”。采用 TEOS（正硅酸乙酯）为二氧化硅前驱体的溶胶-凝胶法合成尖晶石型铁氧体/SiO₂ 纳米复合材料，由于凝胶的形成比较耗时，并且必须经过高温煅烧才能得尖晶石相铁氧体，耗能高。不适合规模工业生

产。并且通过该工艺难以制备高铁氧体含量的纳米复合材料，最终产品中一些杂相如 α - Fe_2O_3 难以避免。这是由于当 TEOS 用量很少时，难以得到均匀稳定的溶胶。

发明内容

本发明的目的是提供一种尖晶石型铁氧体纳米复合材料的制备方法。

本发明快速制备均相分散的尖晶石型铁氧体 $\text{AFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料。采用溶胶-凝胶自燃烧法，通过在体系中引入燃料柠檬酸，一方面有助于溶胶和凝胶的形成，有利于制备高铁氧体含量的纳米复合材料；另一方面形成的干凝胶不需高温煅烧步骤，在空气中点燃后，氧化剂与硝酸盐反应，瞬时产生的高温促使了尖晶石结构的铁氧体形成。

制备过程：

纳米复合材料为 $(\text{A}_x\text{B}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ，其中 SiO_2 重量百分数为 0-90%，首先将乙醇稀释的正硅酸乙酯慢慢加入去离子水中，正硅酸乙酯：乙醇：去离子水的摩尔比为 1-5:2-6:3-10，用醋酸调节溶液的 PH 值为 1-4，前驱溶液在 30-70℃ 保持 1-4 小时，正硅酸乙酯 (TEOS) 水解得透明粘稠的溶胶 I；将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ， $\text{A}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{B}(\text{NO}_3)_2$ 和柠檬酸溶解在去离子水中配成溶液 II，其中 A, B 为二价金属离子 Ni, Zn 或 Mn，柠檬酸：金属离子摩尔比为 1-3:1-6；将溶胶 I 和溶液 II 混合，控制最终溶液中柠檬酸的浓度为 0.5-3mol/l，加入氨水，调节 PH 值为 4-9，溶液在 70-110℃ 蒸发得透明的溶胶，然后在 110-150℃ 干燥 9-30h 得

干凝胶，将干凝胶在空气中点燃得到红棕色膨松的粉末即为 $(A_xB_{1-x})Fe_2O_4/SiO_2$ 纳米复合材料。

本发明克服了传统方法的缺点，原料价廉，方法简单，快速可行，耗能低，工艺过程易于控制，自燃烧后直接得到均相分散的尖晶石型铁氧体 AFe_2O_4/SiO_2 纳米复合材料，便于工业化生产。

附图说明

附图 1 为纳米复合材料的 X 射线衍射图。X 射线衍射 (XRD) 表明，自燃烧后直接形成尖晶石结构的铁氧体。

附图 2 为纳米复合材料的透射电镜照片。透射电镜 (TEM) 表明，复合材料中铁氧体粒子均匀分散于 SiO_2 基体中，有效避免了纳米铁氧体粒子的团聚。通过改变 SiO_2 的含量，可以调节复合材料中铁氧体粒径的大小，并最终改变复合材料的磁性能。

具体实施方式

实施例 1

制备 SiO_2 重量百分数为 10% 的 $(Mn_{0.3}Zn_{0.7})Fe_2O_4/SiO_2$ 纳米复合材料，TEOS/EtOH/ H_2O 的比例调节在 1:2:5，加入醋酸，调节溶液的 PH 值约为 2，前驱溶液在 $50^\circ C$ 保持 2 小时，TEOS 水解得透明粘稠的溶胶 I；将 $Fe(NO_3)_3$ ， $Mn(NO_3)_2$ ， $Zn(NO_3)_2$ 和柠檬酸溶解在去离子水中配成溶液 II，柠檬酸/各种金属离子摩尔比为 2:3。将溶胶 I 和溶液 II 混合，控制最终溶液中柠檬酸的浓度为 $1.5mol/l$ ，加入少量氨水，调节 PH 值为 5，溶液在 $70^\circ C$ 蒸发得透明的溶胶，然后在 $110^\circ C$ 干燥 12h 得干凝胶，将干凝胶在空气中点燃得到红棕色膨松的粉末即为

$(\text{Mn}_{0.3}\text{Zn}_{0.7})\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料。

实施例 2

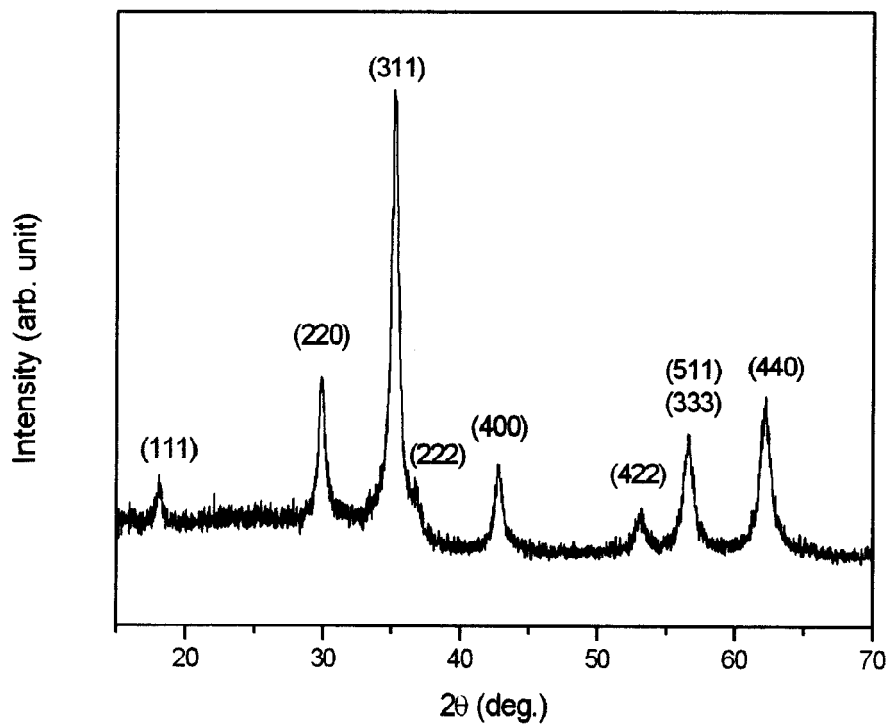
制备 SiO_2 重量百分数为 20% 的 $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料，TEOS/EtOH/ H_2O 的比例调节在 2:3:7, 加入醋酸，调节溶液的 PH 值约为 3，前驱溶液在 60°C 保持 3 小时，TEOS 水解得透明粘稠的溶胶 I；将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和柠檬酸溶解在去离子水中配成溶液 II，柠檬酸/各种金属离子摩尔比为 1:3。将溶胶 I 和溶液 II 混合，控制最终溶液中柠檬酸的浓度为 2mol/l ，加入少量氨水，调节 PH 值为 8，溶液在 90°C 蒸发得透明的溶胶，然后在 150°C 干燥 12h 得干凝胶，将干凝胶在空气中点燃得到红棕色膨松的粉末即为 $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料。

实施例 3

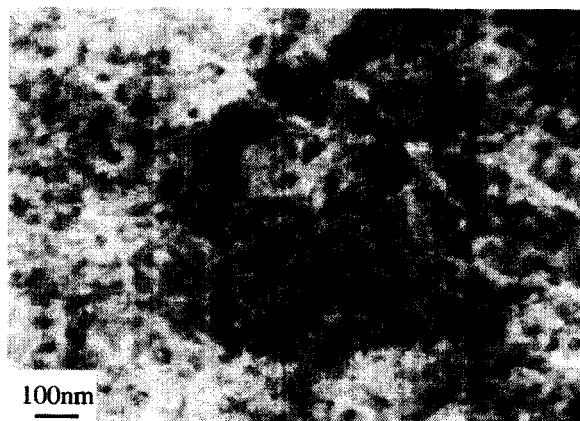
制备 SiO_2 重量百分数为 60% 的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料，TEOS/EtOH/ H_2O 的比例调节在 3:2:9, 加入醋酸，调节溶液的 PH 值约为 3，前驱溶液在 70°C 保持 4 小时，TEOS 水解得透明粘稠的溶胶 I；将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和柠檬酸溶解在去离子水中配成溶液 II，柠檬酸/各种金属离子摩尔比为 1:2。将溶胶 I 和溶液 II 混合，控制最终溶液中柠檬酸的浓度为 1.5mol/l ，加入少量氨水，调节 PH 值为 8，溶液在 90°C 蒸发得透明的溶胶，然后在 140°C 干燥 8h 得干凝胶，将干凝胶在空气中点燃得到红棕色膨松的粉末即为 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料。

实施例 4

制备 SiO_2 重量百分数为 60% 的 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料，
TEOS/EtOH/ H_2O 的比例调节在 5:3:5, 加入醋酸，调节溶液的 PH 值约为 2，前驱溶液在 40°C 保持 5 小时，TEOS 水解得透明粘稠的溶胶 I；
将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和柠檬酸溶解在去离子水中配成溶液 II，柠檬酸/各种金属离子摩尔比为 2:5。将溶胶 I 和溶液 II 混合，控制最终溶液中柠檬酸的浓度为 3mol/l ，加入少量氨水，调节 PH 值为 9，溶液在 60°C 蒸发得透明的溶胶，然后在 150°C 干燥 10h 得干凝胶，将干凝胶在空气中点燃得到红棕色膨松的粉末即为 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料。



附图 1



附图 2