

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C04B 35/26

C04B 35/624

C04B 35/64

H01F 1/10



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011298.2

[43] 公开日 2005 年 7 月 13 日

[11] 公开号 CN 1636929A

[22] 申请日 2004. 12. 3

[21] 申请号 200410011298.2

[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 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称 纳米 W 型铁氧体粉体的低温燃烧制备方法

[57] 摘要

本发明属于纳米 W 型铁氧体粉体的低温燃烧法制备方法。是溶胶-凝胶法和低温燃烧合成的有机结合，在溶胶形成过程中引入燃料或氧化剂柠檬酸，控制最终溶液中柠檬酸与金属离子摩尔比为 1-5:1-5，调节 pH 值为 5-9，溶液在 60-100℃ 蒸发得透明的溶胶，然后在 110-150℃ 干燥 12-48h 得干凝胶，将干凝胶在空气中点燃得到红棕色膨松的粉末，将粉末在 800-1100℃ 煅烧 1-5h，即得到 50-180nm 的 CoZn-W 型铁氧体粉体。

ISSN 1008-4274

1、一种纳米 W 型铁氧体粉体的低温燃烧制备方法，其特征在于分子式为  $Ba(Co_xZn_{1-x})_2Fe_{16}O_{27}$ ， $x=0-1$ ，首先按化学计量比称取  $Fe(NO_3)_3$ ， $Zn(NO_3)_2$ ， $Co(NO_3)_2$ ， $BaCO_3$ ，将  $BaCO_3$  溶解在过量 10-60% 的醋酸中得溶液 I，将  $Fe(NO_3)_3$ ， $Zn(NO_3)_2$ ， $Co(NO_3)_2$  和柠檬酸溶于去离子水中配成溶液 II，将溶液 I 和 II 混合，控制最终溶液中柠檬酸与金属离子摩尔比为 1-5:1-5，柠檬酸的浓度为 0.5-4mol/l，加入少量氨水，调节 PH 值为 5-9，溶液在 60-100℃ 蒸发得透明的溶胶，然后在 110-150℃ 干燥 12-48h 得干凝胶，将干凝胶在空气中点燃得到红棕色膨松的粉末，将粉末在 800-1100℃ 煅烧 1-5h，即得到 50-180nm 的 CoZn-W 型铁氧体粉体。

## 纳米 W 型铁氧体粉体的低温燃烧制备方法

### 技术领域

本发明属于纳米 W 型铁氧体粉体的低温燃烧制备方法。

### 背景技术

W 型六角铁氧体分子式为  $Ba(Co_xZn_{1-x})_2Fe_{16}O_{27}$ ，由于其在通信，电子和汽车配件等方面作为永磁材料的潜在用途受广泛关注；同时，具有平面结构的 W 型六角铁氧体是性能优良的微波吸收材料。制备 W 型六角铁氧体的方法包括机械球磨法、共沉淀法及溶胶-凝胶法，如 2002 年 Zhang Haijun 等人在 *Ceram. Int.* 28 期 171 页报道用溶胶-凝胶法制备 W 型六角铁氧体。但这些方法耗时，制备过程易引入杂质，煅烧温度  $\geq 1200^\circ\text{C}$ ，易引起粒径粗化、某些元素的挥发和产品性能的下降。由于各种金属盐类在水中溶解度的差异，在湿化学制备过程中，需加入 10-20%过量的  $Ba(NO_3)_2$  以保持最终产品的化学计量比。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种纳米 W 型铁氧体粉体的低温燃烧制备方法。

本发明首次采用低温燃烧，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，所得粉

未进一步在高温煅烧即得 W 型铁氧体粉体。该发明克服传统方法的缺点，在低的煅烧温度即可得到均相的粒径在 50-150nm 的六方形态的 W 型铁氧体粉体。原料价廉，方法简单可行，耗能低，工艺过程易于控制，便于工业化生产。

制备过程：本发明合成的 W 型铁氧体粉体的分子式为  $Ba(Co_xZn_{1-x})_2Fe_{16}O_{27}$ ， $x=0-1$ ，首先按化学计量比称好  $Fe(NO_3)_3$ ， $Zn(NO_3)_2$ ， $Co(NO_3)_2$ ， $BaCO_3$ ，将  $BaCO_3$  溶解在过量 10-60%的醋酸中得溶液 I，将  $Fe(NO_3)_3$ ， $Zn(NO_3)_2$ ， $Co(NO_3)_2$  和柠檬酸溶于去离子水中配成溶液 II，将溶液 I 和 II 混合，控制最终溶液中柠檬酸与金属离子摩尔比为 1-5:1-5，柠檬酸的浓度为 0.5-4mol/l，加入少量氨水，调节 PH 值为 5-9，溶液在 60-100℃蒸发得透明的溶胶，然后在 110-150℃干燥 12-48h 得干凝胶，将干凝胶在空气中点燃得到红棕色膨松的粉末。将粉末在 800-1100℃煅烧 1-5h，即得到 50-180nm 的 CoZn-W 型铁氧体粉体。

X 射线衍射 (XRD) 表明，煅烧后形成 W 型的铁氧体粉末。透射电镜 (TEM) 表明，所得的铁氧体为六角型。通过调节合成铁氧体的结构式或是改变合成条件以可以调节粒径的大小，可最终影响所得 W 型的铁氧体粉末的磁性能。

#### 附图说明

附图 1 为 W 型铁氧体粉末的 X 射线衍射图。

附图 2 为 W 型铁氧体粉末的透射电镜照片。

#### 具体实施方式

### 实施例 1

为合成分子式为  $\text{Ba}(\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75})_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  的 W 型铁氧体粉体, 首先按化学计量比称好  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{BaCO}_3$ , 将  $\text{BaCO}_3$  溶解在过量 10% 的醋酸中得溶液 I, 将  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  和柠檬酸溶于去离子水中配成溶液 II, 将溶液 I 和 II 混合, 控制最终溶液中柠檬酸/各种金属离子摩尔比为 2:3, 柠檬酸的浓度为 2mol/l。加入少量氨水, 调节 PH 值大约为 5, 溶液在 60℃ 蒸发得透明的溶胶, 然后在 110℃ 干燥 24h 得干凝胶, 将干凝胶在空气中点燃得到红棕色膨松的粉末。将粉末在 800℃ 煅烧 2h, 即可得到粒径约为 70nm 的 CoZn-W 型铁氧体粉体。

### 实施例 2

为合成分子式为  $\text{Ba}(\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  的 W 型铁氧体粉体, 首先按化学计量比称好  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{BaCO}_3$ , 将  $\text{BaCO}_3$  溶解在过量 30% 的醋酸中得溶液 I, 将  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  和柠檬酸溶于去离子水中配成溶液 II, 将溶液 I 和 II 混合, 控制最终溶液中柠檬酸/各种金属离子摩尔比为 3:2, 柠檬酸的浓度为 0.8mol/l。加入少量氨水, 调节 PH 值大约为 7, 溶液在 80℃ 蒸发得透明的溶胶, 然后在 130℃ 干燥 18h 得干凝胶, 将干凝胶在空气中点燃得到红棕色膨松的粉末。将粉末在 900℃ 煅烧 2h, 即可得到粒径约为 80nm 纳米 CoZn-W 型铁氧体粉体。

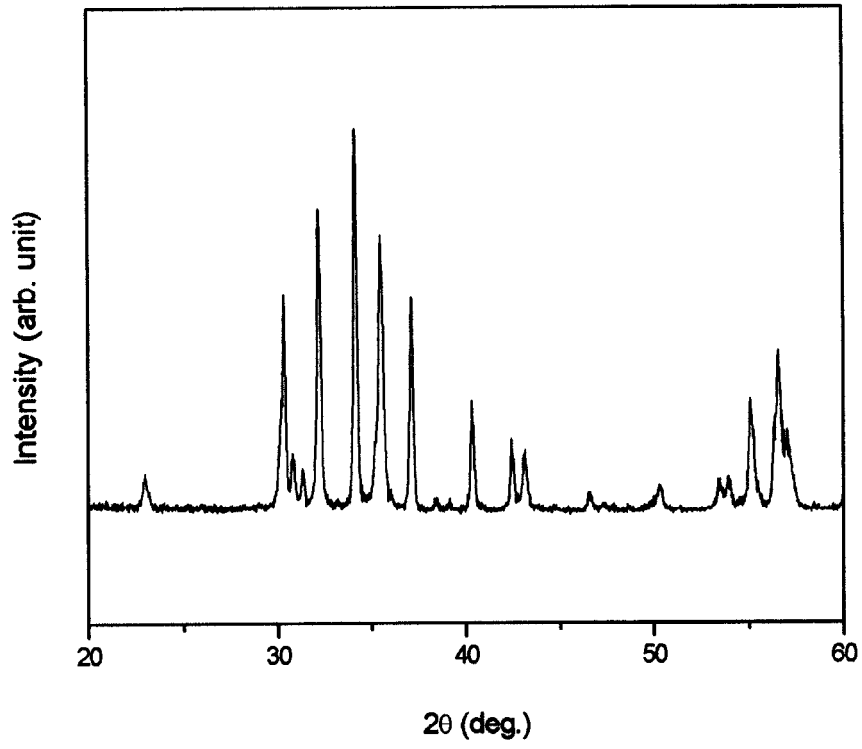
### 实施例 3

为合成分子式为  $\text{Ba}(\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25})_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  的 W 型铁氧体粉体, 首先按

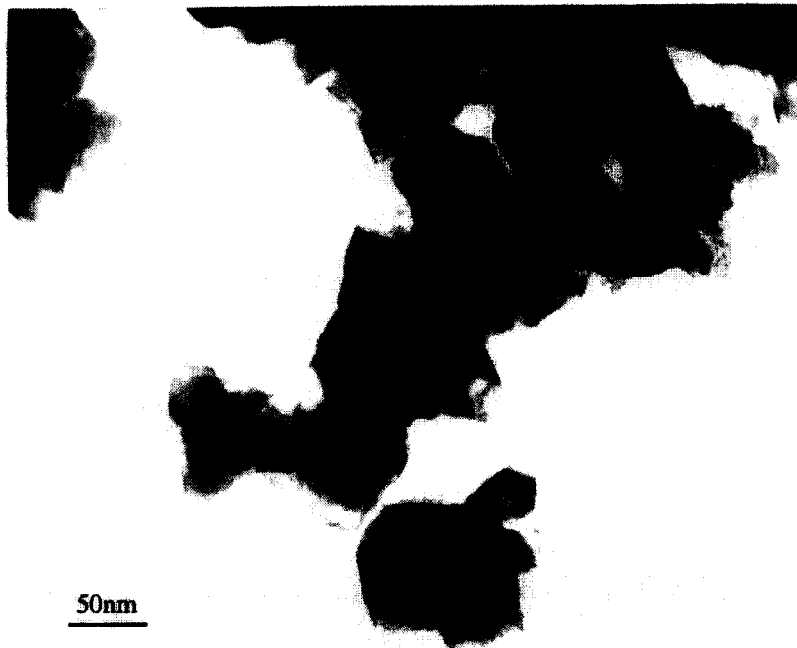
化学计量比称好  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{BaCO}_3$ , 将  $\text{BaCO}_3$  溶解在过量 10-60% 的醋酸中得溶液 I, 将  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  和柠檬酸溶于去离子水中配成溶液 II, 将溶液 I 和 II 混合, 控制最终溶液中柠檬酸/各种金属离子摩尔比为 2:1, 柠檬酸的浓度为  $3\text{mol/l}$ 。加入少量氨水, 调节 PH 值大约为 8, 溶液在  $90^\circ\text{C}$  蒸发得透明的溶胶, 然后在  $130^\circ\text{C}$  干燥 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。将粉末在  $1100^\circ\text{C}$  煅烧 2h, 即可得到粒径约为 100nm 纳米 CoZn-W 型铁氧体粉体。

#### 实施例 4

为合成分子式为  $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  的 W 型铁氧体粉体, 首先按化学计量比称好  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{BaCO}_3$ , 将  $\text{BaCO}_3$  溶解在过量 50% 的醋酸中得溶液 I, 将  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  和柠檬酸溶于去离子水中配成溶液 II, 将溶液 I 和 II 混合, 控制最终溶液中柠檬酸/各种金属离子摩尔比为 2:5, 柠檬酸的浓度为  $4\text{mol/l}$ 。加入少量氨水, 调节 PH 值大约为 6, 溶液在  $85^\circ\text{C}$  蒸发得透明的溶胶, 然后在  $140^\circ\text{C}$  干燥 35h 得干凝胶, 将干凝胶在空气中点燃得到红棕色膨松的粉末。将粉末在  $1100^\circ\text{C}$  煅烧 3h, 即可得到粒径约为 140nm 纳米 CoZn-W 型铁氧体粉体。



附图 1



附图 2