

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610016947.7

[51] Int. Cl.  
C04B 35/495 (2006.01)  
H01F 1/10 (2006.01)

[43] 公开日 2006年12月27日

[11] 公开号 CN 1884197A

[22] 申请日 2006.6.16

[21] 申请号 200610016947.7

[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 田世哲 赵娜娜 林驭寒 毛骏  
姬相玲

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司  
代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 5 页

## [54] 发明名称

双钙钛矿磁性材料  $\text{Sr}_2\text{MWO}_6$  ( $\text{M} = \text{Co}$  或  $\text{Ni}$ ) 的  
制备方法

## [57] 摘要

本发明是提供一种双钙钛矿磁性材料  $\text{Sr}_2\text{MWO}_6$  (其中  $\text{M} = \text{Co}$  或  $\text{Ni}$ ) 的制备方法。采用硝酸锶、硝酸钴、硝酸镍、仲钨酸铵分别为锶源、钴源、镍源及钨源。以柠檬酸为络合剂,乙二醇为分散剂,通过在  $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$  条件下反应  $20 \sim 40$  小时,得到  $\text{Sr}_2\text{MWO}_6$  ( $\text{M} = \text{Co}$  或  $\text{Ni}$ ) 双钙钛矿结构氧化物。本发明利用溶胶-凝胶技术,使起始的金属离子达到了原子水平的均匀分散,因此使得本发明整个材料的制备过程具有反应温度低,反应时间短,方法简便,易于实现工业化的特点。此外,本发明的方法合成成品纯度高,颗粒大小均匀,特别是除去了固相反应中难以避免的  $\text{SrWO}_4$  杂相。

1、一种双钙钛矿磁性材料  $\text{Sr}_2\text{MWO}_6$  (其中  $\text{M}=\text{Co}$  或  $\text{Ni}$ )的制备方法, 其特征在于, 采用的单体为硝酸锶、硝酸钴、硝酸镍、仲钨酸铵; 络合剂为柠檬酸; 分散剂为乙二醇; 溶剂为去离子水; 其制备步骤和条件如下:

将硝酸锶、硝酸钴或硝酸镍、仲钨酸铵溶于去离子水中, 加入络合剂和分散剂, 搅拌, 形成溶胶; 其中络合剂: 分散剂: 金属离子总和: 去离子水的摩尔比为 2-10: 2-10: 1-5: 30-100; 锶离子: 钴离子或镍离子: 钨离子的摩尔比为 2: 1: 1; 将透明的溶胶于  $60\sim 70^\circ\text{C}$  加热, 直至形成凝胶, 然后  $80\sim 120^\circ\text{C}$  烘干, 制成干凝胶; 将干凝胶于  $700^\circ\text{C}$  预烧 6~10 小时, 得到氧化物粉体; 将预烧得到的氧化物粉体放入刚玉坩埚, 在马弗炉中  $1000\sim 1300^\circ\text{C}$  空气氛围中烧结 20~40 小时, 采用随炉冷却方式降温至室温, 即可得到双钙钛矿磁性材料  $\text{Sr}_2\text{MWO}_6$  ( $\text{M}=\text{Co}$  或  $\text{Ni}$ )。

## 双钙钛矿磁性材料 $\text{Sr}_2\text{MWO}_6$ (M=Co 或 Ni)的制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种双钙钛矿磁性材料  $\text{Sr}_2\text{MWO}_6$  (M=Co 或 Ni)的制备方法。

### 背景技术

自从 1998 年日本 Kobayashi 等人发现双钙钛矿结构氧化物  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  多晶样品在室温亦具有较大的磁电阻效应以来,这类化合物独特的结构及电磁性能,使其在磁传感器、磁存储器件等方面具有很好的应用前景。特别是一些双钙钛矿结构氧化物具有半金属特性,自旋极化度接近 100%,有望作为自旋电子注入材料应用。但现有的双钙钛矿结构氧化物依然不能满足在室温低磁场条件下具有大的磁电阻效应,近年来人们一直制备新型的磁电阻材料以得到性能更优的材料。其中,钨元素和钴、镍元素的离子半径与钼元素和铁元素比较接近,且钨元素具有与钼类似的外层电子排布。因此,双钙钛矿氧化物  $\text{Sr}_2\text{MWO}_6$  (M=Co, Ni)的结构和性能值得人们进一步研究。

到目前为止,对  $\text{Sr}_2\text{MWO}_6$  (M=Co 或 Ni)合成主要采用固相法(晶体学报, 1951, 4, 503; Acta Crystallogr. 1951, 4, 503), (物理与化学固体, 1999, 60, 1173; J. Phys. Chem. Solids), (材料化学, 2003, 15, 1655; Chem. Mater. 2003, 15, 1655); 复分解法合成(材料化学, 2005, 17, 2310; Chem. Mater. 2005, 17, 2310)。存在反应温度高,时间长,需要反复多次研磨烧结或是  $\text{SrWO}_4$  杂质难以除去等弊端。

## 发明内容

为解决现有技术的不足，本发明提供一种双钙钛矿磁性材料  $\text{Sr}_2\text{MWO}_6$  ( $\text{M}=\text{Co}$  或  $\text{Ni}$ )的制备方法，采用的单体为硝酸锶、硝酸钴、硝酸镍、仲钨酸铵；络合剂为柠檬酸；分散剂为乙二醇；溶剂为去离子水。

其制备步骤和条件如下：

将硝酸锶、硝酸钴或硝酸镍、仲钨酸铵溶于去离子水中，加入络合剂和分散剂，搅拌，形成溶胶；其中络合剂：分散剂：金属离子总和：去离子水的摩尔比为 2-10：2-10：1-5：30-100；锶离子：钴离子或镍离子：钨离子的摩尔比为 2：1：1。将透明的溶胶于  $60\sim 70^\circ\text{C}$  加热，直至形成凝胶，然后  $80\sim 120^\circ\text{C}$  烘干，制成干凝胶。将干凝胶于  $700^\circ\text{C}$  预烧 6~10 小时，得到氧化物粉体。将预烧得到的氧化物粉体放入刚玉坩埚，在马弗炉中  $1000\sim 1300^\circ\text{C}$  空气中烧结 20~40 小时，采用随炉冷却方式降温至室温，即可得到双钙钛矿磁性材料  $\text{Sr}_2\text{MWO}_6$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$ )。

本发明利用溶胶—凝胶技术，使起始的金属离子达到了原子水平的均匀分散，因此使得本发明整个材料的制备过程具有反应温度低，反应时间短，方法简便，易于实现工业化的特点。此外，本发明的方法合成品纯度高，颗粒大小均匀，特别是除去了固相反应中难以避免的  $\text{SrWO}_4$  杂相。

## 具体实施方式

### 实施例 1：双钙钛矿氧化物 $\text{Sr}_2\text{CoWO}_6$ 的制备

采用溶胶—凝胶法合成产品，分别取 4.26 g 硝酸锶(20.00 mmol)，2.94 g 硝酸钴(10.00 mmol)，2.73 g 仲钨酸铵(0.83 mmol)，用 22 mL 去离子水溶解各硝酸盐和铵盐，加入 16.81 g 柠檬酸(80 mmol)和 4 mL 乙二醇得到溶胶。

将溶胶于 60℃加热,直至形成凝胶;120℃烘干,制成干凝胶。将干凝胶 700℃预烧 6 小时,得到氧化物粉体。将预烧得到的粉体放入刚玉坩埚,在马弗炉中 1200℃空气氛围烧结 20 小时,采用随炉冷却方式降温至室温,得到双钙钛矿氧化物  $\text{Sr}_2\text{CoWO}_6$ 。产品颗粒大小均匀,直径范围在 1.5~2.0  $\mu$ ,为四方晶系。

### 实施例 2: 双钙钛矿氧化物 $\text{Sr}_2\text{NiWO}_6$ 的制备

采用溶胶-凝胶法合成产品,分别取 4.26 g 硝酸锶(20.00 mmol), 2.96 g 硝酸镍(10.00 mmol), 2.73 g 仲钨酸铵(0.83 mmol),用 14 mL 去离子水溶解各硝酸盐和铵盐,加入 16.81 g 柠檬酸(80 mmol)和 4 mL 乙二醇得到溶胶。将溶胶于 70℃加热,直至形成凝胶;80℃烘干,制成干凝胶。将干凝胶 700℃预烧 10 小时,得到氧化物粉体。将预烧得到的粉体放入刚玉坩埚,在马弗炉中 1200℃空气氛围烧结 20 小时,采用随炉冷却方式降温至室温,得到双钙钛矿氧化物  $\text{Sr}_2\text{NiWO}_6$ 。产品颗粒大小均匀,直径范围在 0.4~0.6  $\mu$ ,为四方晶系。

### 实施例 3: 双钙钛矿氧化物 $\text{Sr}_2\text{CoWO}_6$ 的制备

采用溶胶-凝胶法合成产品,分别取 2.13 g 硝酸锶(10.00 mmol), 1.47 g 硝酸钴(5.00 mmol), 1.37 g 仲钨酸铵(0.42 mmol),用 10 mL 去离子水溶解各硝酸盐和铵盐,加入 8.42 g 柠檬酸(40 mmol)和 6mL 乙二醇得到溶胶。将溶胶于 65℃加热,直至形成凝胶;100℃烘干,制成干凝胶。将干凝胶 700℃预烧 8 小时,得到氧化物粉体。将预烧得到的粉体放入刚玉坩埚,在马弗炉中 1300℃空气氛围烧结 30 小时,采用随炉冷却方式降温至室温,得到双钙钛矿氧化物  $\text{Sr}_2\text{CoWO}_6$ 。产品颗粒大小均匀,直径范围在 3~4  $\mu$ ,为四方晶

系。

#### 实施例 4：双钙钛矿氧化物 $\text{Sr}_2\text{NiWO}_6$ 的制备

采用溶胶-凝胶法合成产品，分别取 4.26 g 硝酸锶(20.00 mmol)，2.96 g 硝酸镍(10.00 mmol)，2.73 g 仲钨酸铵(0.83 mmol)，用 22 mL 去离子水溶解各硝酸盐和铵盐，加入 16.81 g 柠檬酸(80 mmol)和 10 mL 乙二醇得到溶胶。将溶胶于 60℃加热，直至形成凝胶；100℃烘干，制成干凝胶。将干凝胶 700℃预烧 10 小时，得到氧化物粉体。将预烧得到的粉体放入刚玉坩埚，在马弗炉中 1250℃空气氛围烧结 28 小时，采用随炉冷却方式降温至室温，得到双钙钛矿氧化物  $\text{Sr}_2\text{NiWO}_6$ 。产品颗粒大小均匀，直径范围在 0.5~0.7 μ，为四方晶系。

#### 实施例 5：双钙钛矿氧化物 $\text{Sr}_2\text{NiWO}_6$ 的制备

采用溶胶-凝胶法合成产品，分别取 4.26 g 硝酸锶(20.00 mmol)，2.96 g 硝酸镍(10.00 mmol)，2.73 g 仲钨酸铵(0.83 mmol)，用 40 mL 去离子水溶解各硝酸盐和铵盐，加入 8.42 g 柠檬酸(40 mmol)和 10 mL 乙二醇得到溶胶。将溶胶于 70℃加热，直至形成凝胶；110℃烘干，制成干凝胶。将干凝胶 700℃预烧 6 小时，得到氧化物粉体。将预烧得到的粉体放入刚玉坩埚，在马弗炉中 1100℃空气氛围烧结 30 小时，采用随炉冷却方式降温至室温，得到双钙钛矿氧化物  $\text{Sr}_2\text{NiWO}_6$ 。产品颗粒大小均匀，直径范围在 0.2~0.4 μ，为四方晶系。

#### 实施例 7：双钙钛矿氧化物 $\text{Sr}_2\text{CoWO}_6$ 的制备

采用溶胶-凝胶法合成产品，分别取 4.26 g 硝酸锶(20.00 mmol)，2.94 g 硝酸钴(10.00 mmol)，2.73 g 仲钨酸铵(0.83 mmol)，用 30 mL 去离子水溶解

各硝酸盐和铵盐，加入 16.81 g 柠檬酸(80 mmol)和 5 mL 乙二醇得到溶胶。将溶胶于 65℃加热，直至形成凝胶；120℃烘干，制成干凝胶。将干凝胶 700℃预烧 10 小时，得到氧化物粉体。将预烧得到的粉体放入刚玉坩埚，在马弗炉中 1250℃空气氛围烧结 35 小时，采用随炉冷却方式降温至室温，得到双钙钛矿氧化物  $\text{Sr}_2\text{CoWO}_6$ 。产品颗粒大小均匀，直径范围在 2~3  $\mu$ ，为四方晶系。

#### 实施例 6：双钙钛矿氧化物 $\text{Sr}_2\text{NiWO}_6$ 的制备

采用溶胶—凝胶法合成产品，分别取 8.52 g 硝酸锶(40.00 mmol)，5.92 g 硝酸镍(20.00 mmol)，5.46 g 仲钨酸铵(1.66 mmol)，用 120 mL 去离子水溶解各硝酸盐和铵盐，加入 33.62 g 柠檬酸(160 mmol)和 20 mL 乙二醇得到溶胶。将溶胶于 65℃加热，直至形成凝胶；120℃烘干，制成干凝胶。将干凝胶 700℃预烧 7 小时，得到氧化物粉体。将预烧得到的粉体放入刚玉坩埚，在马弗炉中 1000℃空气氛围烧结 40 小时，采用随炉冷却方式降温至室温，得到双钙钛矿氧化物  $\text{Sr}_2\text{NiWO}_6$ 。产品颗粒大小均匀，直径范围在 0.2~0.3 $\mu$ ，为四方晶系。

#### 实施例 8：双钙钛矿氧化物 $\text{Sr}_2\text{CoWO}_6$ 的制备

采用溶胶—凝胶法合成产品，分别取 4.26 g 硝酸锶(20.00 mmol)，2.94 g 硝酸钴(10.00 mmol)，2.73 g 仲钨酸铵(0.83 mmol)，用 80 mL 去离子水溶解各硝酸盐和铵盐，加入 25.22 g 柠檬酸(120 mmol)和 15 mL 乙二醇得到溶胶。将溶胶于 70℃加热，直至形成凝胶；100℃烘干，制成干凝胶。将干凝胶 700℃预烧 6 小时，得到氧化物粉体。将预烧得到的粉体放入刚玉坩埚，在马弗炉中 1200℃空气氛围烧结 40 小时，采用随炉冷却方式降温至室温，得到双钙钛矿氧化物  $\text{Sr}_2\text{CoWO}_6$ 。颗粒大小均匀，直径范围在 2~3  $\mu$ ，为四方晶系。