

针状纳米 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的溶胶-凝胶法制备及磁性研究

李巧玲^{*,1} 王永飞¹ 叶 云² 张存瑞¹

(¹ 中北大学理学院化学系, 太原 030051)

(² 中北大学材料学院, 太原 030051)

摘要: 采用柠檬酸-EDTA 的联合络合溶胶-凝胶法制得了针状纳米锶铁氧体磁性微粒。利用 XRD 对样品的物相进行分析, 利用 TEM 对样品形貌和粒径进行表征, 并利用振荡样品磁强计(VSM)对样品进行了磁性能研究。结果表明, 相对于柠檬酸法制备的纯锶铁氧体微粒, EDTA 加入后制备的 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 微粒仍保持六方磁铅石型结构, 但是粒径减小, 形貌向一维发展, 且内禀矫顽力 H_c 显著提高。并直接对凝胶加热, 使其发生自蔓延燃烧, 省去了凝胶的干燥过程, 制备周期缩短 1/4 以上, 同时自蔓延燃烧使 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的内禀矫顽力提高 10% 左右, 通过洗涤前驱体使得 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纯度得到提高, 进而使比剩余磁化强度和比饱和磁化强度提高 20% 左右, 最终制得了粒径为 30 nm, 长径比为 5:1, 内禀矫顽力、比饱和磁化强度与比剩余磁化强度分别为 6446.9 Oe、68.9 $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 40.2 $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 的针状纳米 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 。

关键词: EDTA; 针状; 自蔓延燃烧; 纳米 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

中图分类号: O614.23²; O614.81¹; TQ586.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)06-0907-06

Needle-like Nano- $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Particles: Preparation by Sol-gel Method and Magnetic Properties

LI Qiao-Ling^{*,1} WANG Yong-Fei¹ YE Yun² ZHANG Cun-Rui¹

(¹Department of Chemistry, North University of China, Taiyuan 030051)

(²Department of Material, North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract: The needle-like nano-strontium ferrite magnetic particles were prepared by co-complexion sol-gel method with citric acid and EDTA. The crystal phase of the sample was analyzed by XRD, the morphology and particle size were observed by TEM, the magnetic properties were studied by vibrating sample magnetometer(VSM). The result indicates that the structure of the prepared nano- $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ particle remains hexagonal magneto-plumbite type. As for the nano- $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ particle without EDTA addition, the diameter of the particle decreases. The morphology has a tendency to develop to one-dimension, and coercivity(H_c) increases enormously. The sol was heated directly until the self-propagating burning reaction, eliminating the drying step from the process, the preparation period of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ was thus shortened by about 1/4, the coercivity of nano- $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ increased by about 10%. The purity of the nano- $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ was higher due to the washing process of precursor, and the saturation(M_s) and remanent magnetization(M_r) of the sample increased by about 20%. The needle-like nano-strontium ferrite with the diameter of 30 nm and the slenderness ratio of 5 was prepared, and H_c , M_s , M_r of the sample were 6446.9 Oe, 68.9 $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 40.2 $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively.

Key words: EDTA; needle-like; self-propagating burning reaction; nano- $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

收稿日期: 2008-01-02。收修改稿日期: 2008-03-07。

国家自然科学基金(No.20571066), 国家人事部留学人员项目, 山西省留学人员项目资助。

*通讯联系人。E-mail: qiaolingl@163.com, Tel: 0351-3923197

第一作者: 李巧玲, 女, 43 岁, 教授; 研究方向: 无机纳米材料的软化学合成。

纳米 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 磁粉是铁氧体磁体。因为相对高的磁晶各向异性而显示的高饱和磁化强度,高矫顽力和优良的化学稳定性,在永磁体、高密度垂直记录介质中有着广泛的应用前景。锶铁氧体的性能除了受纯度的影响外,颗粒的尺寸和形貌对其性能也有重要的影响^[1-3]。锶铁氧体性能的提高,主要是通过改变其微观结构、控制化学组成、粒径大小分布以及形貌等途径来实现^[4]。由于低维纳米结构的材料,诸如纳米棒与纳米线具有不同寻常的性质而且具有功能化和实际应用价值,目前,铁氧体磁粉的研究重点向着更新工艺、实现掺杂多元化、薄膜化和低维化方向发展,目的是提高综合磁学性能,从而获得具有优异内禀磁性的铁氧体^[5]。通常的工艺方法包括共沉淀法^[6]、金属有机物水解法^[7]、sol-gel 法^[8-10]、热解法^[11]、柠檬酸法^[12,13]、玻璃晶化法^[14]、以及微乳液法^[15]等。其中 sol-gel 技术特别是柠檬酸 sol-gel 法具有能在原料分子水平混合,反应温度低,生成物组成及离子代换容易控制,粒径小,粒度分布窄,磁性能优良等特点,已成为制备纳米锶铁氧体微粒的理想方法^[8,10,12,13],而自燃烧法制备工艺具有操作简单的优点,将溶胶-凝胶法和自燃烧法相结合优势会更为明显。

本工作采用溶胶-凝胶法,在以柠檬酸为主配体的同时加入乙二胺四乙酸二钠(EDTA),使其对柠檬酸络合物的连接起到诱导作用,前驱体定向生长,制得了针状纳米 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$,并对制备工艺进行优化,直接对凝胶进行加热,使其发生自蔓延燃烧,省去了凝胶的干燥过程,简化了制备工艺,并使 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的矫顽力有大幅度的提高,并用去离子水洗涤自蔓延燃烧后的前驱体,除掉了 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 中的 NaFeO_2 杂质,使样品的纯度提高,进而提高了比饱和磁化强度和比剩余磁化强度。

1 实验部分

1.1 试剂

试剂: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,天津市光复精细化学研究所)、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯,北京市朝阳区中联化工试剂厂)、柠檬酸(分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂)、乙二胺四乙酸二钠(分析纯,天津市天大化工实验厂)、氨水(分析纯,太原化肥厂化学试剂厂)。

1.2 样品制备

(1) 称取 0.208 2 g 分析纯的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$,并按 $n(\text{Fe})/n(\text{Sr})=12/1$,称取分析纯的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,溶于 30 mL 去离子水中,在磁力搅拌器上加热搅拌至完

全溶解,按柠檬酸与金属离子的物质的量的比为 1:1,加入柠檬酸,混合均匀后用氨水调节 pH 值到 6,继续加热搅拌使溶剂蒸发至溶液成为凝胶状,再将凝胶在 90 °C 左右的烘箱中干燥成蜂窝状多孔干凝胶,放入马弗炉中 850 °C 煅烧 2 h 得到黑色粉末铁氧体样品 A。

(2) 以样品 A 的制备方法为基础,形成凝胶后,取出磁子继续在磁力搅拌器上加热至自燃,取下样品使其在空气中自蔓延燃烧,得自燃后的前驱体样品 B,放入马弗炉中 850 °C 煅烧 2 h 后得到黑色粉末铁氧体样品 B。

(3) 以样品 A 的制备方法为基础,在加入柠檬酸的同时按 EDTA 与柠檬酸的物质的量的比为 1:4 加入已称好的 EDTA 后制得样品 C。

(4) 以样品 B 的制备方法为基础,在加入柠檬酸的同时按 EDTA 与柠檬酸的物质的量的比为 1:4 加入已称好的 EDTA 后制得样品 D。

(5) 用去离子水洗涤自燃后的 D 样品前驱体,再放入马弗炉中 850 °C 煅烧 2 h 后得到黑色粉末样品 E。

(6) 以样品 B 的制备方法为基础,把作为络合剂的柠檬酸换为 EDTA,凝胶发生自蔓延燃烧并洗涤再煅烧后得到样品 F。

(7) 以样品 D 的制备方法为基础,EDTA 与柠檬酸的物质的量的比变为 1:2、1:8、1:12 后制得样品 G、H 和 I。

1.3 样品表征与测试

用日立 H-800 型透射电镜(加速电压为 150 kV)对样品尺寸及形貌进行表征;用日本理学 D/max-rA 型 X 射线衍射仪(Cu 靶, $K\alpha$ 射线,镍滤波片滤波, $\lambda=0.15418$ nm,靶电压 40 kV,靶电流 200 mA,步进扫描,步长 0.02° ,扫描速率 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围 $20^\circ \sim 80^\circ$)分析样品的相结构;利用南京大学生产的 HH-10 型振动样品磁强计对样品进行测试,得出样品的磁滞回线,研究其磁性。

2 结果与讨论

2.1 EDTA 对前驱体和 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 样品形貌及性能的影响

图 1 和图 2 分别为自蔓延燃烧后制备的 B、F 和 H 样品的前驱体以及 B、F 和 H 样品的 TEM 图,由照片可知看出,柠檬酸法制备的 B 样品呈球状且分散均匀,平均粒径在 45 nm,其前驱体为小于 10

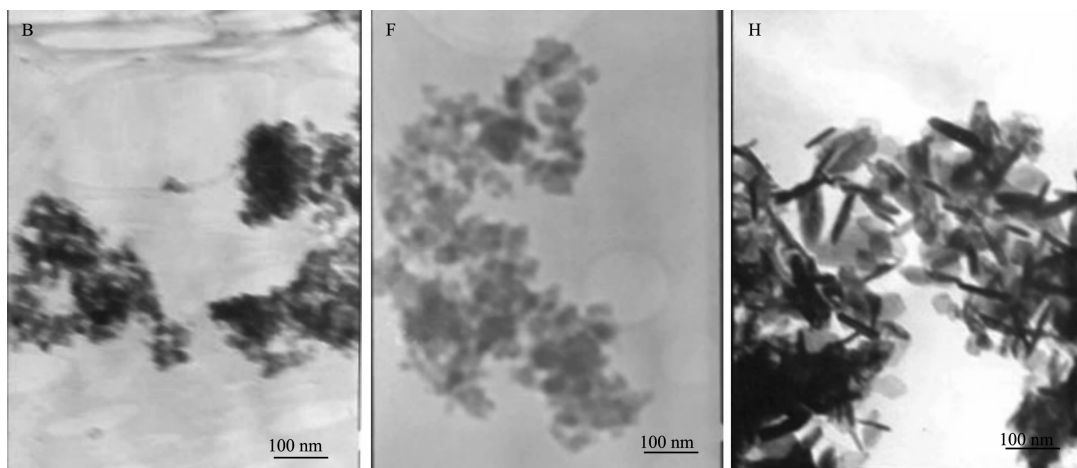


图 1 自蔓延燃烧后制备的前驱体样品 B、F、H 的 TEM 图

Fig.1 TEM photographs of precursor samples B, F, H prepared by self-propagating burning method

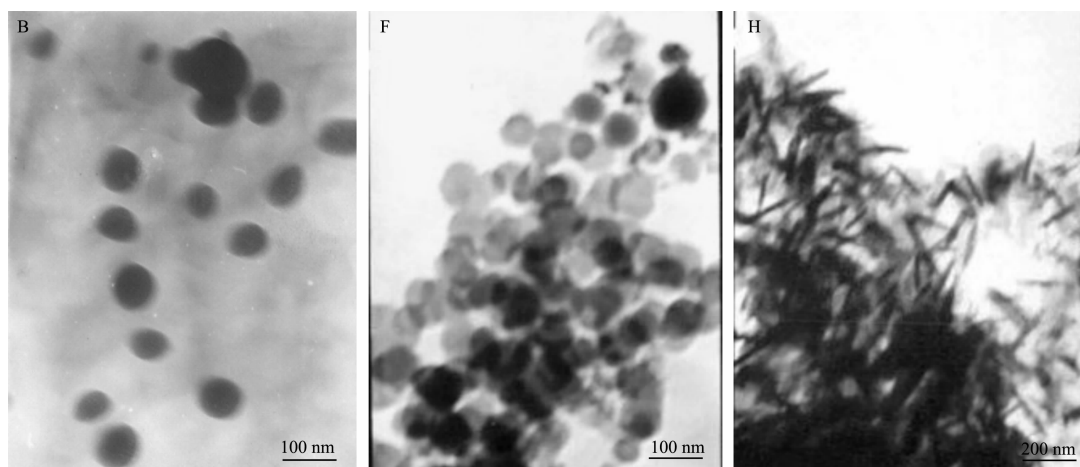


图 2 B、F、H 样品的 TEM 图

Fig.2 TEM photographs of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ samples B, F, H

nm 的球状, EDTA 络合法制备的 F 样前驱体为 10 nm 以下的球状, F 样为平均粒径约 40 nm 的球状, 而按物质的量的比 1:8 加入 EDTA 后制得的 H 样前驱体出现部分针状, 平均直径在 10 nm 左右, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 形貌呈明显针状, 且直径约为 30 nm 左右,

平均长度为 150 nm 左右, 可见自蔓延后制备的前驱体粒径较小都在 10 nm 以下, 但团聚比较严重, 而煅烧后粒径有所增加, 联合配位法制备样品较单配位样品法制备样品, 粒径有所减小。同时由表 1 可知用 EDTA 与柠檬酸联合配位法制得样品 J 比柠檬

表 1 不同 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 样品的磁性能Table 1 Magnetic properties of different $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ powders

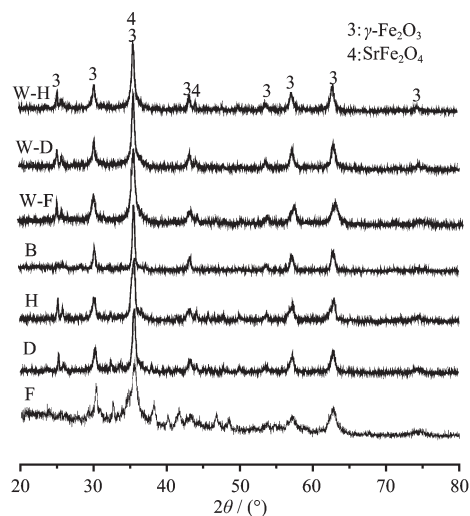
No	Coercivity (H_c) / Oe	Saturation magnetization(M_s) / ($\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$)	Remanent magnetization(M_r) / ($\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$)
A	2456.7	68.4	30.5
B	5378.3	57.2	33.7
C	5406.6	50.6	28.5
D	5714.4	47.9	27.3
E	5890.9	59.9	34.6
F	5567.2	58.0	34.5
G	5725.0	54.1	30.5
H	6446.9	68.9	40.2
I	6116.6	64.2	37.4

酸法制得的 B 样和 EDTA 配位法制备的 F 的比剩余磁化强度、比饱和磁化强度和内禀矫顽力 H_c 都有明显提高。

2.2 自蔓延燃烧和洗涤的优点

A 和 B 样品为柠檬酸法制备的纯六方磁铅石型 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 微粒, C 和 D 样品为加入 EDTA 后制得的 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 微粒。对 A 与 B、C 与 D 样品的制备工艺及性能进行比较, 在工艺方面, B 和 D 样品在制备过程中直接蒸干凝胶使其着火进行自蔓延燃烧, 进而去除了凝胶的干燥过程, 大大地缩短制备周期, 节约了能源。样品的磁学性能见表 1, 由表可知进行自蔓延燃烧处理的 B 和 D 样品的比饱和磁化强度分别与 A 和 C 相差不大, 但矫顽力 H_c 有大幅度的提高。

图 3 为自蔓延燃烧后制得的不同前驱体样品的 XRD 图, 与 PDF 标准卡片(卡片号: 33-0644)对照可以看出, 自蔓延燃烧后各前驱体样品主要为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相的亚稳态 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相, 并含有少量的 SrFe_2O_4 相。比较未洗涤的前驱体样品 F、D、H、A 发现: EDTA 配位法制备的 F 样前驱体有较多的杂质峰, 用联合配位法制备的 D 和 H 样的杂峰有所减少, 从图中可以发现随 EDTA 用量的减少杂峰变弱, 柠檬酸法制备的 A 样几乎不含有杂峰。比较洗涤前后前驱体样品的 XRD 图, 可以发现洗涤后的前驱体样品杂质峰基本



H: precursor samples H;

W-H: precursor samples H washed;

W-D: precursor samples D washed;

W-F: precursor samples F washed;

图 3 不同前驱体样品的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of different $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ precursor samples

消失, 可见杂质可溶于水。

图 4 为不同 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 样品的 XRD 图, 图中样品的 XRD 特征峰与 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的 PDF 标准卡片 [图中标 1 的为标准卡(卡片号: 24-1207)] 中 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的特征峰] 对比可以发现: 除了加入 EDTA 而不进行洗涤处理的 C、D 样品出现了杂质 NaFeO_2 的特征峰外, 其余全为纯的六方磁铅石型 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 。从表 1 可知, 用联合配位法制备的 C、D 样品较柠檬酸法制备的 A、B 样品的内禀矫顽力 H_c 有较大幅度的提高, 但比剩余磁化强度和比饱和磁化强度都有显著的下降。而通过洗涤前驱体后再煅烧制得的样品 E 较不处理的 D 样, 比剩余磁化强度、比饱和磁化强度都有明显的提高, 同时内禀矫顽力 H_c 也有部分提高。

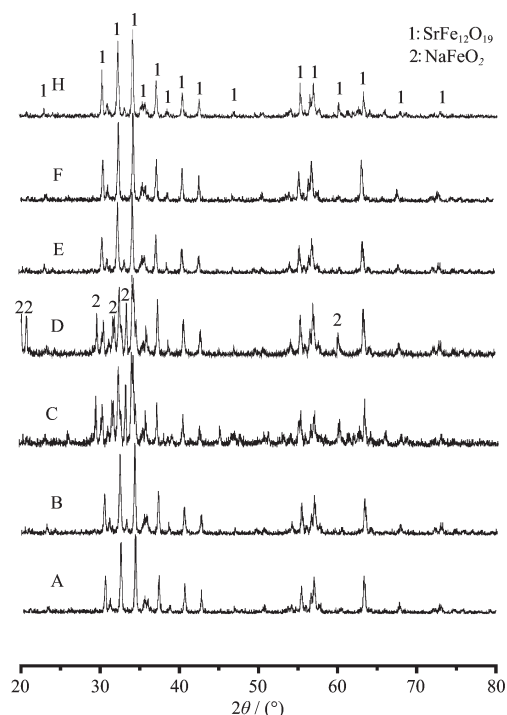


图 4 不同 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 样品的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of different $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ samples

2.3 EDTA 用量对 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 样品磁性能的影响

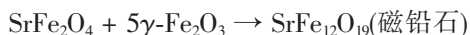
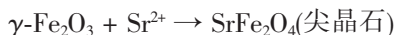
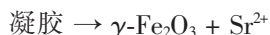
EDTA 与柠檬酸的摩尔比为 1:2、1:4、1:8 和 1:12 时制备的样品 E、G、H 和 I 的磁性能列于表 1, 比较可以发现: 锶铁氧体的比剩余磁化强度、比饱和磁化强度和内禀矫顽力同时随着 EDTA 的增加都是先增大后减少, EDTA 与柠檬酸的物质的量的比为 1:8 时 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的内禀矫顽力 H_c 为 6446.9 Oe 比剩余磁化强度 M_r 为 $40.2 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 和比饱和磁化强度 M_s 为 $68.9 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 同时达到最大, 比饱和磁化强度非常接近单畴 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 理论上的极限值 $74.3 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1[17]}$ 。与

文献^[17]报道的柠檬酸法制备的 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 相比,内禀矫顽力提高了 35%,比饱和磁化强度提高了 20%左右。

2.4 讨论

六方磁铅石型 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的微观结构和化学组成已确定,影响其磁学性能的主要因素为形貌、粒径大小分布以及纯度,由文献^[18]可知 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的各向异性越大,矫顽力越高。本工作在柠檬酸法制备 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 过程中加入 EDTA 作为辅助配体参与凝胶的形成过程。由于柠檬酸的配位能力比 EDTA 强,所以在溶液中主要存在柠檬酸与金属离子的配位反应生成柠檬酸盐配合物,溶于溶剂中形成溶胶,溶胶中的柠檬酸配合物分子以氢键相联,到达凝胶点^[19]后,形成空间网络结构,阴离子与部分未蒸发完的溶剂填充于其中,形成凝胶^[20],而 EDTA 在溶胶形成凝胶的过程中与柠檬酸配合物上多余的羟基形成氢键,占据其表面的生长点,进而破坏了原来柠檬酸配合物的排列规律,改变了配合物各个方向的表面能,形成空间网络结构时各个方向的结合速率不同,从而改变了凝胶的形态,使前驱体的形貌向一维发展进而使纳米 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的形貌也向一维发展,使的形貌各向异性增加,矫顽力增加。

根据超微颗粒物理,纳米粒子尺寸越小,晶化性能越好,晶化温度越低,这导致低温下会以较快的速度产生饱和数量大、尺寸小的晶体微粒^[16]。因此,对凝胶直接加热进行自蔓延燃烧首先形成了数量大、尺寸小的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体微粒,再次煅烧时温度升高后这些尺寸小的粒子与 SrFe_2O_4 反应便促使形成尺寸小的超细 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 磁粉,反应方程如下:



由于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的亚稳相,只能在较低温度时形成,如果不进行自蔓延燃烧使 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 稳定化,连续升温时 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 很容易相变为铁钛石型 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。中间体 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为尖晶石型结构与 SrFe_2O_4 相结构相同,在高温下易于转变为 SrFe_2O_4 相,但一旦形成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,则相变过程需要一个结构转变,完全转化为单相 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 需要较高温度,自蔓延燃烧可以避免铁钛石型 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的出现,使其更易于形成 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$,进而影响了 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉体的矫顽力。由文献^[16]可知低温预热处理(自蔓延燃烧)还可以增大粒子的结晶度和沿易磁化 c-轴的取向晶化,从而增大

了粉体的矫顽力和饱和磁化强度。同时直接对凝胶进行自蔓延燃烧可省去凝胶的干燥过程,制备周期缩短 1/4 以上,节约了能源。

由实验结果可知乙二醇四乙酸二钠引入了杂质离子 Na^+ 煅烧后会生成 NaFeO_2 , NaFeO_2 的存在会直接影响产物的组成、纯度以及磁性能,而作为氧化剂的 NO_3^- 如果燃烧不净也会影响产物的纯度。通过洗涤自蔓延燃烧后的前驱体可除去 Na^+ 和多余的 NO_3^- ,进而除掉了 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 中的 NaFeO_2 和其它杂相,使其纯度得到提高进而提高了比饱和磁化强度与比剩余磁化强度。

3 结论

在柠檬酸法制备磁铁矿体微粒的过程中,适量 EDTA 的加入可使 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 微粒的粒径降低,形貌向一维发展,各向异性增加,内禀矫顽力 H_c 得到提高。直接对凝胶加热使其发生自蔓延燃烧,可省去了凝胶的干燥过程,简化工艺,制备周期缩短 1/4 以上,同时使 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的内禀矫顽力得到进一步的提高,为洗涤前驱体提供了可能,进而使的 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纯度得到提高,比剩余磁化强度和比饱和磁化强度提高。把自蔓延燃烧法与柠檬酸-EDTA 联合配位法相结合,最终制得了粒径为 30 nm,长径比为 5:1,内禀矫顽力、比饱和磁化强度与比剩余磁化强度分别为 6446.9 Oe、68.9 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 40.2 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 的针状纳米 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 。

参考文献:

- [1] Jenike A W. *Storage and Flow of Solids*, Utah. Eng. Exp. Stn. Bull., **1964**,159~163
- [2] DUAN Hong-Zhen(段红珍), LI Feng-Sheng(李凤生), LI Qiao-Ling(李巧玲). *Journal of Materials Science & Engineering (Cailiao Kexue Yu Gongcheng)*, **2007**,25(2):179~183
- [3] DU You-Wei(都有为). *Ferrite (铁氧体)*. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, **1995**.20~140
- [4] Kloubek J. J. *Cell. Interface. Sci.*, **1994**,163(1):10~18
- [5] XU Hai-Tao, YANG Hua, XU Wei, et al. *J. Mater. Process. Tech.*, **2007**,6:2~7
- [6] Hessien M M, Rashad M M, El-Barawy K. *J. Magn. Mags. Mater.*, **2007**,57(6):354~359
- [7] Pankov V V, Pernet M, Germi P, Mollard P. *J. Magn. Mags. Mater.*, **1993**,120(2):69~72
- [8] Kullam S. *J. Mat. Sci.*, **1989**,24:3739~3743

- [9] Jacobo S E. *J. Mat. Sci.*, **1997**,**32**:1025~1029
- [10] Haneda K, Miyakawa C, Goto K. *IEEE Trans. Magn.*, **1987**,
23:3134~3140
- [11] Choy J H, Han Y S, Song S W. *Mat. Lett.*, **1994**,**19**:257~261
- [12] Sing C, et al. *Appl Phys. Lett.*, **1993**,**63**:2836~2842
- [13] Ardaca R. *IEEE Trans. Mag.*, **1987**,**5**:22~29
- [14] Senzaki Y, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**,**78** (11):2973~2978
- [15] Kubo O. *IEEE Trans. Magn.*, **1982**,**18**(6):1122~1127
- [16] HE Hai-Yan (贺海燕). *Ordenace Material Science and Engineering(Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2006**,**35**
(8):1334~1337
- [17] García-Cerda L A, Rodríguez-Fernández O S, Reséndiz-Hernández P J. *J. Alloys. Compd.*, **2004**,**369**:182~184
- [18] SUN Yan(孙艳), GAO Ru-Wei(高汝伟), FENG Wei-Cun(冯维存). *Func. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2006**,**37** (11):
1733~1736
- [19] HUANG Jian-Feng(黄剑锋). *Principle and Technology of Sol-Gel(溶胶-凝胶原理与技术)*. Beijing: Chemistry Industry Press, **2005**.2~12
- [20] Gama L, Hernandez E P, Cornejo D R. *J. Magn. Mags. Mater.*, **2007**,**317**:29~33