

纳米镍钴铁氧体空心微球的制备与性能

段红珍* 陈国红 周芳灵 李巧玲 赵丽平

(中北大学理学院化学系, 太原 030051)

摘要: 以乙二醇为溶剂, 氯化铁、氯化钴、氯化镍和醋酸铵为反应试剂, 采用溶剂热法制备纳米 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) 铁氧体空心微球, 研究镍含量对铁氧体空心球的磁性与吸波性能的影响。借助 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、振动样品磁强计(VSM)和网络分析仪对试样的物相组成、微观形貌和电磁特性进行表征。结果表明制备的镍钴铁氧体为尖晶石结构, 且形貌为空心球, 粒径在 200 nm 左右。当 $x=0$ 时, 镍钴铁氧体空心球饱和磁化强度最大为 $81.7 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 反射损耗在 1 658.8 MHz 有最小值为 -16.9 dB 。

关键词: 铁氧体; 空心球; 溶剂热法; 制备; 电磁特性

中图分类号: 0614.81*1; 0614.81*2; 0614.81*3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)11-2181-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.296

Preparation and Properties of Nickel Substituted Cobalt Ferrite Hollow Microspheres

DUAN Hong-Zhen* CHEN Guo-Hong ZHOU Fang-Ling LI Qiao-Ling ZHAO Li-Ping

(Department of Chemistry, School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Nano-structure $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) microspheres were synthesized in ethylene glycol (EG) solution, using $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and NH_4Ac as the starting materials through solvothermal method. The influence of the amount of Ni^{2+} on the magnetic and absorbing properties was studied. The structure, morphology, magnetic properties and wave absorbing properties of the products were characterized by XRD, SEM, TEM, Vibration sample magnetometer (VSM) and network vector analyzer. Results show that monodispersed $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ hollow microsphere ferrites are single-crystal cubic spinel structure with the average diameter of 200 nm. When $x=0$, the value of maximum saturation magnetization is $81.7 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ and the reflection loss in 1 658.8 MHz has a minimum value of -16.9 dB .

Key words: ferrite; hollow spheres; hydrothermal method; preparation; electromagnetic properties

纳米铁氧体, 与其它微米尺寸的纳米晶体相比, 其表现出较好的电磁性能, 在过去的几十年里已引起国内外学者的广泛关注。铁氧体可应用于不同的领域, 如催化剂^[1], 吸附剂^[2-3], 生物医药^[4], 传感器^[5], 吸波材料^[6-7]等。制备方法、掺杂、复合以及金属离子的替代等对铁氧体性能的影响都起着至关重要的作用。尖晶石铁氧体由于优异的电磁性能及广泛的应用领域, 使其研究较多, 且比较成熟^[8-9]。

钴铁氧体是一种硬磁性材料, 具有较高的饱和磁化强度和矫顽力, 而镍铁氧体是一种软磁性材料, 具有较低的饱和磁化强度和矫顽力, 这些性质使其在电信领域、生物医药领域等方面具有潜在的应用。镍取代钴铁氧体或钴取代镍铁氧体, 可调节铁氧体的磁性与吸波性能。Maaz 等^[10]采用共沉淀法制备了不同镍含量的镍钴铁氧体, 结果显示, 随着镍含量的增加, 饱和磁化强度与矫顽力成线性递

收稿日期: 2015-06-07。收修改稿日期: 2015-09-24。

国家自然科学基金(No.20871108, 51272239)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: duanhz2000@163.com, Tel: 13803452135

减; Asghari 等^[11]通过共沉淀法制备了不同钴含量的镍钴铁氧体纳米纤维, 研究了不同钴含量对铁氧体吸波性能的影响, 结果表明, 随着钴含量的增加, 纳米钴镍铁氧体纤维的吸波性能先增加后减小; Uday 等^[12]通过自组装法制备不同镍含量的镍钴铁氧体, 测试结果表明铁氧体的电磁性能随镍含量的改变而变化。尖晶石镍钴铁氧体, 由于具有高电阻率, 低介电损耗, 机械硬度, 高居里温度和化学稳定性, 使其在电磁波吸波领域具有广泛的应用前景。但是, 目前尖晶石 MeFe_2O_4 体系中, 对镍、钴铁氧体性能的研究大都集中在研究其粉体、纤维等方面^[13-14], 因质量比较大, 难以满足吸波材料质轻的特性。为了解决这个问题, 具有低密度的铁氧体中空微球材料成为研究的热点^[15-16]。

中空微球具有密度低、分散性好、比表面高、表面活性高、表面渗透性强、稳定性好且具有超顺磁性等优点^[17]。铁氧体中空球除了具备传统铁氧体的优良性质外, 还具备中空球独特的物理特性, 受到了人们的广泛关注^[18-19]。目前, 空心球可以通过各种的制备方法获得, 如模板法、溶剂热法、喷雾热解法等。本工作以乙二醇为溶剂, 金属氯化盐为原料, 采用溶剂热法制备镍钴铁氧体空心微球, 并对其磁性及吸波性进行了测试与研究。

1 实验部分

1.1 样品的制备

采用分析纯 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 醋酸铵为原料, 按照 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) 物质的量之比称量配料, 溶解于 60 mL 的乙二醇中。超声分散 30 min 后, 将溶液转移入 100 mL 以聚四氟乙烯为内衬的不锈钢反应釜中, 将反应釜放入烘箱中, 210 °C 保温 48 h 后冷却到室温。将所得溶液用去离子水和无水乙醇洗涤若干次, 将深色沉淀物置于 80 °C 烘箱中干燥数小时。

将上述所得产物置于马弗炉中, 580 °C 煅烧 3 h 后冷却到室温, 产物研磨备用。

1.2 样品的表征

利用 X-粉末衍射仪(XRD, D8-ADVANCE; 德国布鲁克公司) 对样品的相组成进行测试。测试条件为: Cu 靶、 $K\alpha_1$ 辐射($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$), 扫描角度 $2\theta=20^\circ\sim80^\circ$, 扫描速率 $0.5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。样品的形貌与结构分析由扫描电子显微镜(SEM, JEOLJSM-6380LV; 日本电子株式会社)和透射电子显微镜观察获得。样品的

磁性能利用南京大学仪器厂生产的 HH-10 振动样品磁强计(VSM)分析, 吸波性能测试由南京普纳纳科技有限公司生产的 PNA3629D 网络分析仪获得。

2 结果与分析

2.1 XRD 分析

图 1 所示为制备的 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) 的 XRD 图, 图中较明显的衍射峰 2θ 值为 $30.31^\circ, 35.72^\circ, 42.87^\circ, 53.15^\circ, 57.93^\circ, 62.72^\circ$, 分别对应立方结构镍钴铁氧体的 (220), (311), (400), (511), (440) 面的衍射峰(PDF 卡片: 22-1086), 且无其他杂质峰, 表明所制备的镍钴铁氧体为立方尖晶石结构。

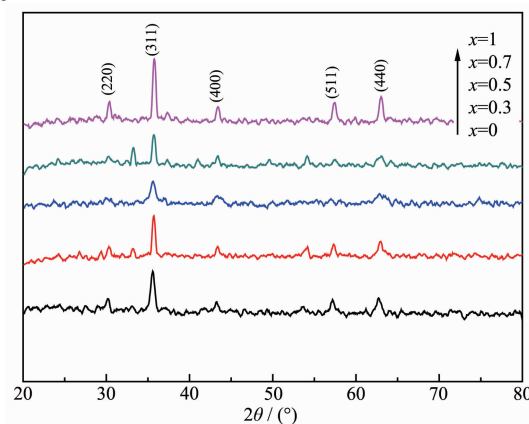


图 1 纳米 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

2.2 SEM 及 TEM 表征

图 2(a)和 2(b)为 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 空心球的扫描电镜图, 由图可知, 所制备出来的铁氧体确为球形结构, 且表面光滑、分布均匀, 无团聚现象, 其粒径约 200 nm; 为进一步确定产物的形貌, 进行了透射电镜分析, 图 2(c~g)为 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) 的透射电镜图, 由图进一步证实了制备的镍钴铁氧体为球形结构, 也可观察到球中有黑色边缘与灰白的间隔, 微球中间部分颜色较浅, 证明了其空心结构, 且粒径大约为 200 nm。

乙二醇及醋酸铵对于铁氧体的形成起着非常重要的作用。有研究发现乙二醇对于铁氧体空心球的形成有重要影响, Li 等^[20]采用溶剂热法制备钴铁氧体空心球, 发现当以水为溶剂时, 制备的铁氧体为八面体晶体, 以乙二醇为溶剂时, 制备的铁氧体为空心球形。以乙二醇为溶剂, 在铁氧体形成过程

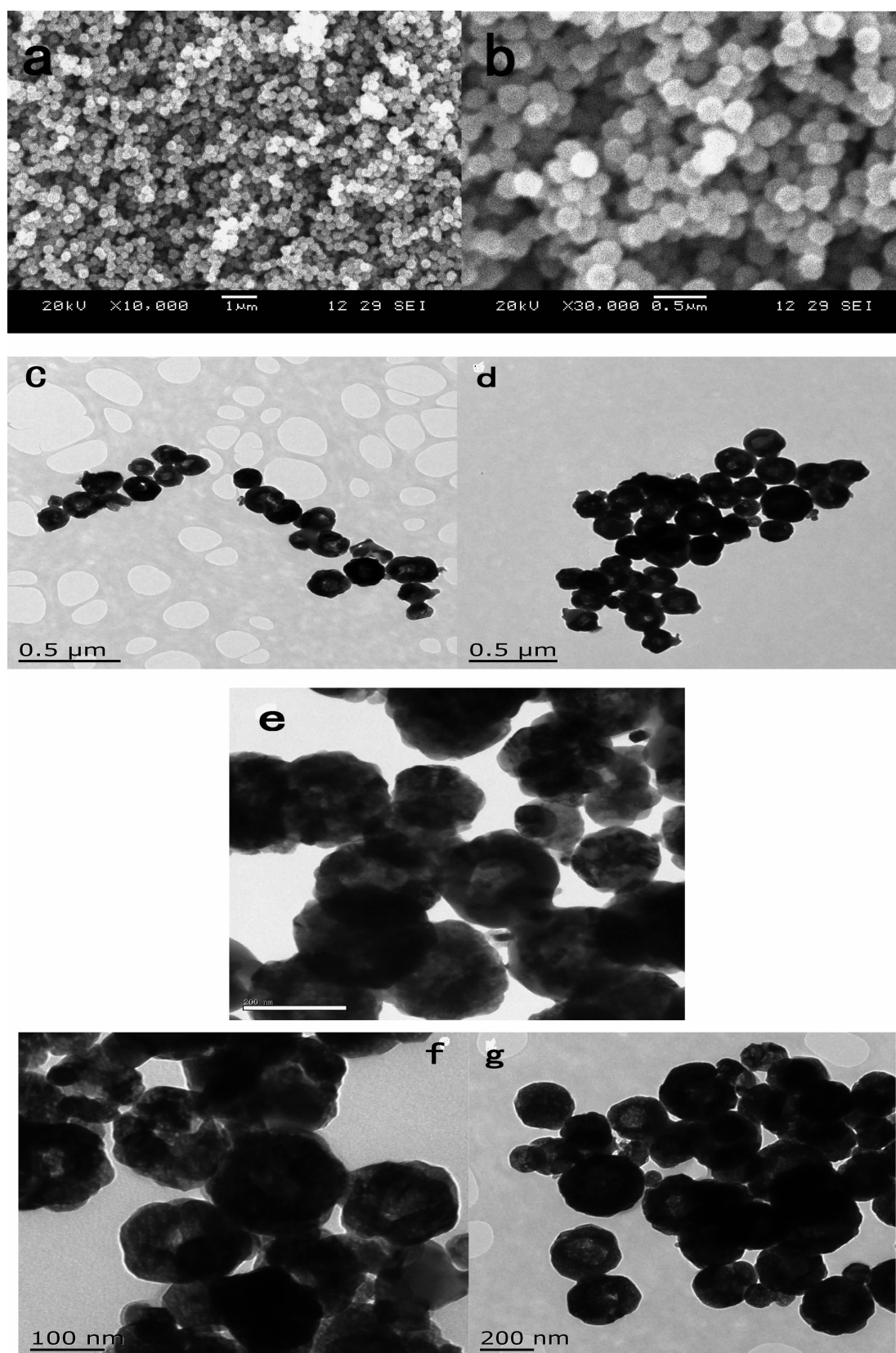
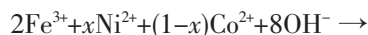
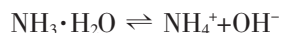


图 2 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的 SEM 图(a, b)及 TEM 图(c~g)

Fig.2 SEM patterns (a, b) and TEM patterns (c~g) of $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ hollow microspheres, (c) CoFe_2O_4 ; (d) $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$; (e) $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; (f) $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$; (g) NiFe_2O_4

中,反应开始阶段形成有机-无机混合物 Fe-Co-Ni-EG。在溶剂热法中,随着温度与压力的增加,醋酸铵水解产生氨水,释放 OH^- ,同时随着乙二醇(EG)的蒸发, $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 从 Fe-Co-Ni-EG 中分离,铁氧体晶体成核发生,反应如下:



镍钴铁氧体空心球的形成可用气泡辅助的 Ostwald Ripening(奥斯特瓦尔德熟化)来解释。所谓奥斯特瓦尔德熟化是指第二相粒子高温下在表面能差的驱动下发生的长大现象。醋酸铵水解产生的部分 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 蒸发产生氨气,形成小气泡,这为空心结构的形成提供了模板。此外,奥斯特瓦尔德熟

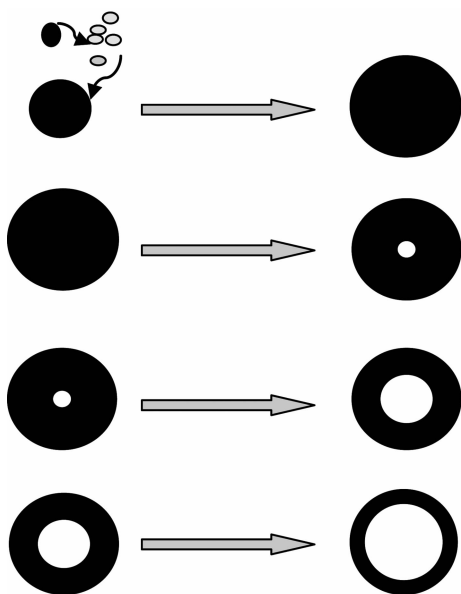


图 3 空心球形形成示意图

Fig.3 Schematic diagram for the formation of hollow spheres

化也促使纳米晶粒组装形成空心结构。图 3 为空心球形形成示意图。开始时,形成的 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米晶进行组装成了一个实心球,由于实心球自球心向外壳,它们在组成晶粒方面存在差别:可以是聚合度,也可以是晶粒大小。这种差别导致了内外溶解度存在差别。一般来说是球体内层晶粒表面能较高,根据开尔文方程使其趋向于溶解于溶剂中,外层表面能低,溶解度低,随着溶剂中自由原子浓度的增加而作为了重结晶的晶种,随着重结晶的延续,以溶解度低的外壳为中心,开始生长,从而形成空心结构。

2.3 磁性分析

图 4(c) 和 4(f) 分别为 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 空心球与 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体的磁滞回线。由图可知室温下 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 微球的比饱和磁化强度为 $62.1 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,矫顽力为 167.9 Oe 。 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体的比饱和磁化强度为 $46.0 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,矫顽力为 103.1 Oe 。通过对比,可知 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 微球相对于粉体,具有较高的比饱和磁化强度与矫顽力。这是由于组成镍钴铁氧体微球的晶粒较大,在外加磁场作用下,磁畴方向较难改变,矫顽力较大,空心微球的磁性得到明显提高。

图 4(a~e) 是铁氧体 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) 空心球的磁滞回线。从图中的磁滞回线可以推断出来复合磁性微球在室温下是软磁材料。从 VSM 中得出的饱和磁化强度,剩余磁强度和矫顽力值的相应结果在表 1 中列出。从表中可以看出,饱和磁化强度 M_s 的值随镍含量的增加而减小,矫顽力 H_c 随镍含量的增加先减小后增大。

尖晶石铁氧体磁性的产生是由于双交换机制作用,而双交换机制的能力取决于电子轨道重叠程度。图 5 为尖晶石结构图。已知钴铁氧体尖晶石晶胞中的 32 个 O^{2-} 作立方堆积,可形成 64 个四面体空隙和 32 个八面体空隙,阳离子分布在这些空隙

表 1 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 空心微球的磁化强度数据

Table 1 Magnetic parameters of Ferrite Hollow Spheres with different amounts of Ni^{2+}

Sample	$M_s / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$	$M_r / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$	H_c / Oe
CoFe_2O_4	81.7	26.9	207.0
$\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	81.6	26.8	200.4
$\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	62.1	30.1	167.9
$\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	61.0	29.5	426.1
NiFe_2O_4	50.7	30.3	428.2

Note: M_s : Saturation magnetization, M_r : Remanence, H_c : Coercivity

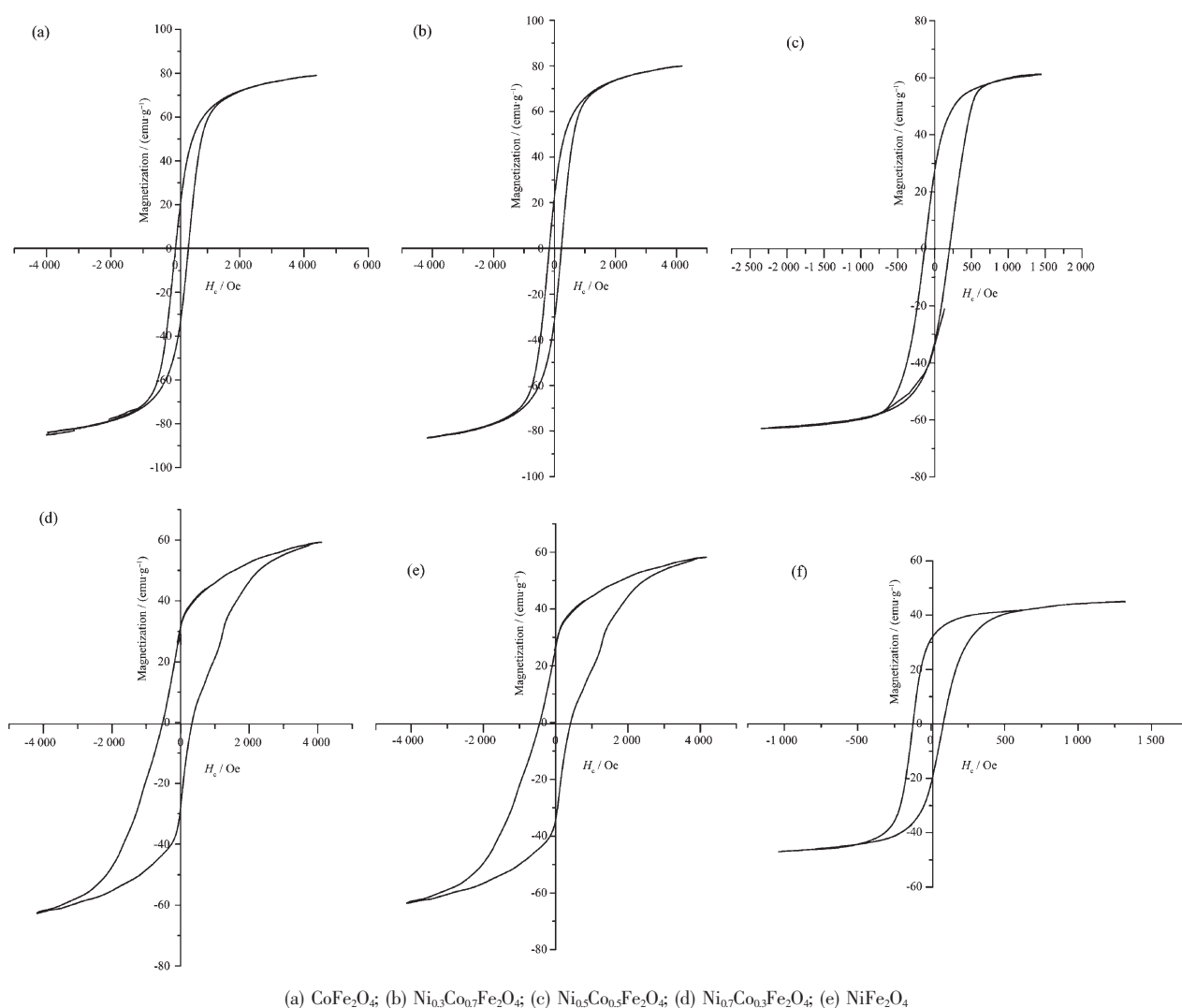


图 4 a~e 为 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 空心微球的磁滞回线, f 为 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体的磁滞回线
Fig.4 Hysteresis loops of $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ hollow microsphere (a~e) and $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powder (d)

中, 8 个 Co^{2+} 和 8 个 Fe^{3+} 占据了一半的八面体空隙, 其他的 8 个 Fe^{3+} 占据了 64 个四面体空隙的 8 个。可见八面体空隙中, Co^{2+} 与 Fe^{3+} 等量混合, 与四面体空隙中的 Fe^{3+} 量相同。在双交换机制下, 反平行排列的两组 Fe^{3+} 相互抵消, 由于 Co^{2+} 的存在, 形成净力矩。在 Ni^{2+} 替代 Co^{2+} 进入 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体后, 首先将择优占据 O^{2-} 构成的八面体空隙, 由于在八面体空隙中, 低磁矩的 $\text{Ni}^{2+}(2\mu_B)$ 取代了高磁矩的 $\text{Co}^{2+}(3\mu_B)$, 这种结果会影响晶胞的净磁矩, 从而导致 M_s 随着镍含量的增加而减小。

矫顽力及剩余磁强度的改变是由于磁晶各向异性的改变。已知:

$$H_c = \frac{0.96K(1-p)}{\mu_0 M_s} \quad (1)$$

p 为单畴颗粒的总体积与样品的总体积的比值, 由于制备及测试条件相同, 可认为 p 为常数。从式(1)中可看出, 矫顽力 H_c 与饱和磁化强度 M_s 及磁晶各向异性常数 K 有关。矫顽力来源于不可逆磁化过程, 造成不可逆磁化机理的主要因素是材料中存在磁各向异性, 因此矫顽力的主要影响因素为磁晶各向异性。磁晶各向异性的产生是由于磁性阳离子自旋轨道的耦合, 随着镍含量的增加, 使部分 Fe^{3+} 从八面体空隙向四面体空隙转移, 导致电子跃迁降低, 电磁作用与电子自旋的耦合形成的自旋-轨道耦合作用降低, 使磁各向异性降低, 此外, 镍铁氧体的磁各向异性 ($0.007 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$) 小于钴铁氧体 ($0.26 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$), 所以镍含量的增加也使铁氧体磁各向异性降低, 矫顽力降低。但是, 随着镍含量的持续增加, 铁氧体畴

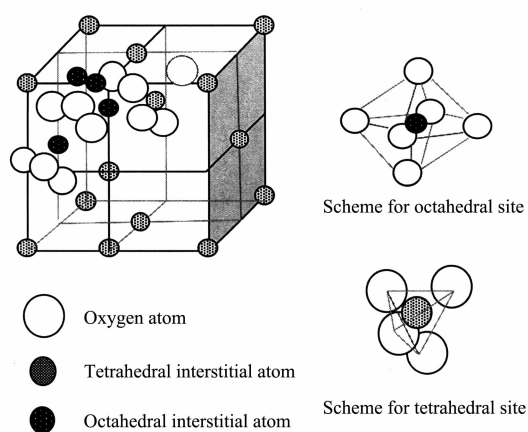


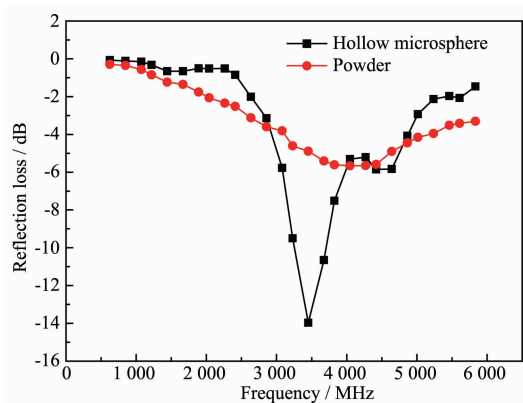
图 5 立方尖晶石结构示意图

Fig.5 Sketch map of cubic spinel

壁出现反向磁化,使矫顽力增大。

2.4 吸波性能分析

图 6 为 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体与 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 空心微球的吸波曲线。图中吸波曲线为网络矢量分析仪测得,测量范围从 0~6 000 MHz。由图可知,镍钴铁氧体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 空心球在 6 000 MHz 处有最大吸收峰,反射损耗为 -14.0 dB;而 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体在 4 100 MHz 处有最大吸收峰,反射损耗为 -5.6 dB。表明微球的吸波性能相对于粉体较强,说明物

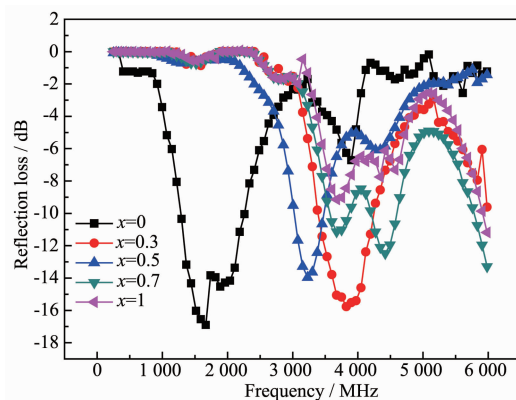
图 6 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体与 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 微球的吸波图Fig.6 Absorbing curves of $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powder and hollow microsphere表 2 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 空心微球的吸波性能数据Table 2 Absorbing parameters of $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powder and hollow microsphere

x Value	Max. reflection loss / dB	Bandwidth / MHz (≤ -5 dB)
$x=0$	-16.9	1 438.0
$x=0.3$	-15.8	1 458.2
$x=0.5$	-14.0	1 695.2
$x=0.7$	-12.5	2 005.2
$x=1$	-9.1	1 370.5

质的结构和形貌对其吸波性也有一定影响。

图 7 为制备的镍钴铁氧体空心球的吸波曲线,表 2 为 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 空心微球的吸波性能数据。已知随 Ni 含量的增加,铁氧体的磁各向异性降低,进而影响铁氧体的吸波性能。由表 2 可知,当 $x=0$ 时,镍钴铁氧体空心球在 1 658.8 MHz 处有最大吸收峰,反射损耗为 -16.9 dB,随着 x 值的增大,反射损耗值由 $x=0$ 的 -16.9 dB 增大到 $x=1$ 的 -9.1 dB,且最大吸收峰先向高频再向低频移动,说明镍的添加降低了镍钴铁氧体的吸波性能。此外,由表可知吸收频带宽度由 $x=0$ 的 1 438.0 MHz 到 $x=0.7$ 的 2 005.2 MHz,再到 $x=1$ 的 1 370.5 MHz,随着镍含量的增加,微波吸收频带宽度先增加后减小。同时由吸波曲线图发现,不同镍掺杂量下,都出现了两个及两个以上的吸收峰,这可能是由铁氧体双复介质性质引起的,同时材料的组分对铁氧体的吸波性能也有一定的影响,所以出现多个吸收峰。

使吸波材料获得良好的吸波性能,满足阻抗匹配与衰减匹配,可通过调节电磁参数 ϵ 与 μ 的值,调节材料的吸波性,从而获得性能优良的吸波材料。对铁氧体而言,介电性与传导机理密切相关。镍钴铁氧体的传导机理是由于八面体空隙,相同元素

图 7 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) 的反射损耗值Fig.7 Absorbing curves of $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ hollow microsphere

不同价态的离子之间电子的跃迁。钴铁氧体是反尖晶石结构的,随着镍含量的增加,使部分 Fe^{3+} 从八面体空隙向四面体空隙转移,导致电子跃迁的降低,从而使介电常数降低。此外,镍钴铁氧体 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, 镍的增加改变了样品的磁各向异性,使得铁氧体内部存在各向异性磁场,这样在外加磁场作用下,会引起共振,进而产生共振损耗,衰减电磁波。已知 $x=0$ 时,镍钴铁氧体空心微球的饱和磁化强度最大,而较大的饱和磁化强度有利于吸波性能提升^[22],所以 CoFe_2O_4 空心微球的反射损耗最大。

3 结 论

(1) 利用溶剂热法制备了分散均匀、粒径约为 200 nm 的立方尖晶石镍钴铁氧体空心球。

(2) 对镍钴铁氧体粉体及不同镍含量的钴镍铁氧体空心球的磁性及吸波性能进行比较,发现空心球的磁性与吸波性能均优于粉体,且通过比较不同镍含量的镍钴铁氧体空心微球的性能,发现镍的添加不利于其磁性与吸波性能的提升。 CoFe_2O_4 空心微球的饱和磁化强度最高,吸波性能最好,在 1 658.8 MHz 处有最大吸收峰,反射损耗为的 -16.9 dB,说明磁性 CoFe_2O_4 空心微球是良好的低频吸波材料。

参考文献:

- [1] LI Chun-Hu(李春虎), ZHAO Jiu-Sheng(赵九生), WANG Da-Xiang(王大祥). *Chinese J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **1996**,**11**(3):557-560
- [2] Rahmatollah R, Hamed K, Mahboubbeh R, et al. *Desalination*, **2011**,**280**:412-418
- [3] ZHAO Ming-Yue(赵明月), JIN Song-Zhe(金松哲), WU Hua(吴化), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, **28**(10):2186-2192
- [4] Zhang L X, Sun Y X, Jia W B, et al. *Ceram. Int.*, **2014**,**40** (7):8997-9002
- [5] Li Z M, Lai X Y, Wang H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**(7):2792-2797
- [6] WANG Li-Qun(王立群), SU Jie(宿杰), HE Ju(何聚), et al. *J. Tianjin Normal University*(天津师范大学学报), **2007**,**27**(2): 15-18
- [7] Song J, Wang L X, Xu N C, et al. *J. Rare Earths*, **2010**,**28** (3):451-455
- [8] Liu Y, Wei S C, Xu B S, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2014**: 57-62
- [9] HUANG Xiao-Gu(黄啸谷), HUANG Bao-Yu(黄宝玉), ZHANG Jing(张晶), et al. *J. Nanjing University of Technology*(南京工业大学学报), **2013**,**35**(1):47-51
- [10] Maaza K, Karim S, Mashiatullah A. *Physica B*, **2009**,**404**: 3947-3951
- [11] Asghari M, Kishwar K. *J. Alloys Compds.*, **2011**,**509**:3393-3397
- [12] Uday B S, Vijayakumar Y, Venkata R M. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2015**,**374**:376-380
- [13] Chen B Y, Chen D, Kang Z T, et al. *J. Alloys Compds.*, **2015**,**618**:222-226
- [14] LIU Yin(刘银), QIU Tai(丘泰), SHEN Chun-Ying(沈春英), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.*(硅酸盐学报), **2007**,**35**(2):160-163
- [15] ZHOU Chang(周长). *Thesis for the Masterate of Anhui University*(安徽大学硕士论文). **2011**.
- [16] DUAN Hong-Zhen(段红珍), ZHAO Li-Ping(赵丽平), CHEN Guo-Hong(陈国红). *Chinese J. Mater. Res.*(材料研究学报), **2014**,**28**(10):763-768
- [17] Wang J. *Thesis for the Masterate of Harbin Engineering University*(哈尔滨工程大学硕士论文). **2011**.
- [18] GU Jian(顾健), WU Gao-Hui(武高辉), ZHAO Xiao(赵骁). *Funct. Mater.*(功能材料), **2007**,**38**(5):764-766
- [19] Mu G H, Pan X F, Shen H G, et al. *Mater. Sci. Eng. A*, **2007**:563-566
- [20] Li W C, Qiao X J, Zheng Q Y, et al. *J. Alloys Compds.*, **2011**,**509**:6206-6211
- [21] Yang L X, Xu Y B, Jin R C, et al. *Ceram. Int.*, **2014**:1-9
- [22] HU Chuan-Xin(胡传忻). *Stealth Coating Technology*(隐身涂层技术). Beijing: Chemical Industry Press, **2004**:266