

自蔓延燃烧法合成 NiFe_2O_4 纳米粉体的机理研究

李桂金, 白志民, 金玥, 傅瀛

(中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要:利用柠檬酸-硝酸盐溶-胶凝胶自蔓延燃烧法, 在室温下制备了 NiFe_2O_4 纳米粉体. 通过调节氨水在前驱体溶液中的用量, 获得了不同类型的干凝胶, 并制备了相应的自燃烧粉体. 借助 XRD、TEM、IR、TG-DTA 技术, 研究了自燃烧粉体结晶度的变化规律, 干凝胶的性质及热分解过程, 进而分析了柠檬酸-硝酸盐自蔓延燃烧的机理. 研究表明, 自燃烧粉体的主要物相为 NiFe_2O_4 , 但含有少量 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 FeNi_3 杂相. 随着氨水用量的增加, 合成粉体的结晶度逐渐提高. 干凝胶内含有无定形非晶相与 NH_4NO_3 结晶相, 氨水用量对 NH_4NO_3 含量及干凝胶的性质有显著的影响. 自蔓延燃烧的本质是 NH_4NO_3 分解与柠檬酸燃烧相互促进而形成的链式反应.

关键词: 柠檬酸-硝酸盐; 自蔓延燃烧; NiFe_2O_4 ; 机理

中图分类号: TQ133

文献标识码: A

Mechanism of Auto Combustion Method in Synthesis of Nanocrystalline NiFe_2O_4 Powders

LI Gui-Jin, BAI Zhi-Min, JIN Yue, FU Ying

(School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Nanocrystalline NiFe_2O_4 powders were synthesized by citrate. Nitrate Sol-Gel auto combustion method at room temperature. Various xerogels were obtained by adding different amounts of ammonia into precursor solution. The corresponding auto combustion powders were prepared through subsequent auto combustion process. The variation regularity of crystallinity of auto combustion powders, properties and thermal decomposition process of xerogel were investigated by XRD, TEM, IR and TG-DTA techniques. The mechanism of auto combustion method was further studied. The results indicate that auto combustion powders are mainly composed of NiFe_2O_4 phase with small amount impurity phase of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and FeNi_3 . The crystallinity of auto combustion powders are enhanced with increasing the amount of ammonia. The xerogel contains amorphous phase and NH_4NO_3 crystallization phase. The amount of ammonia exerts appreciable effects on the quantity of NH_4NO_3 and properties of xerogel. The mechanism of auto combustion is a chain reaction which is formed by mutual promotion of NH_4NO_3 decomposition and citric acid combustion.

Key words: citrate-nitrate; auto combustion; NiFe_2O_4 ; mechanism

溶胶-凝胶法是合成功能陶瓷纳米粉体的常用制备技术, 其可实现反应物在分子水平的均匀混合, 具有热处理温度低、合成产物纯度高、粒径小且分布窄等优点^[1]. 柠檬酸-硝酸盐溶胶-凝胶法是以柠檬酸为凝胶剂, 通过氨水调节前驱体溶液 pH 值, 溶液经加热搅拌后形成溶胶, 溶胶经干燥后形成干凝胶, 干凝胶具

有自蔓延燃烧特性, 即在室温下, 其任意一处被点燃后, 便可自发燃烧直至完毕. 对于结构较为简单的目标产物, 自蔓延燃烧所产生的热量足以完成目标产物的合成, 即实现了干凝胶的分解与产物的合成同步进行. 该工艺具备溶胶-凝胶法的传统优点, 且操作简便, 不需复杂仪器, 干凝胶分解快速, 实验周期短.

收稿日期: 2009-07-17 收到修改稿日期: 2009-10-16

基金项目: 大洋协会十一五项目(DYXM-115-01-4-08)

作者简介: 李桂金(1984-), 男, 硕士研究生. E-mail: liguijin007@126.com 通讯联系人: 白志民, 教授. E-mail: zhimibai@cugb.edu.cn

目前,采用该项技术已经成功制备了 $\text{Ni}_1\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4^{[2]}$ 、 $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4^{[3]}$ 、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4^{[4]}$ 、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3^{[5]}$ 、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4^{[6-8]}$ 等粉体,并优化了工艺条件,但对干凝胶自蔓延燃烧机理的探讨不够深入.对于自蔓延燃烧的机理,传统观点认为是柠檬酸与硝酸根之间发生的氧化还原反应^[9-13],即硝酸根是氧化剂,含碳基团作为还原剂,两者反应放出大量热量,形成燃烧波.文献[9,14]分析了不同前驱体溶液 pH 值对于干凝胶自燃烧的影响;徐红梅^[15]、罗绍华^[16]等在分别制备 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 与 BaTiO_3 的过程中,意识到 NH_4NO_3 在自蔓延燃烧反应中的重要性,通过向前驱体中加入 NH_4NO_3 来增强燃烧,但这些成果对机理的认识与传统观点一致.

NiFe_2O_4 是一种非常重要的软磁材料,在电极材料^[17]、催化剂^[18]、电磁屏蔽及微波吸收^[19]等领域均有应用.本研究以合成 NiFe_2O_4 纳米粉体为例,通过调节氨水在前驱体溶液中的用量,获得了不同类型的干凝胶,制备了相应的自燃烧粉体,并分析了干凝胶的分解过程及机理.

1 实验

1.1 NiFe_2O_4 纳米粉体的制备

实验中所用的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、氨水(25%)等试剂,均为分析纯.称取 10g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,并按照 $n(\text{Ni}^{2+}):n(\text{Fe}^{3+})=1:2$ 比例,称取一定量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,并全部溶于 100mL 去离子水中,搅拌待完全溶解后,加入一定量的柠檬酸,如无特别说明,柠檬酸与金属离子的摩尔比均为 1:1,即 $n(\text{C}):n(\text{M})=1:1$.柠檬酸溶解后,会形成墨绿色的溶液,于搅拌状态下,向其中加入不同量的氨水,并在 70~80℃ 下搅拌 2h,形成均一的溶胶,之后将溶胶在 125℃ 下干燥成蜂窝状干凝胶.将干凝胶点燃,完成自蔓延燃烧后,再将其研细待用.氨水用量为 0、3、5、10、15mL 时所形成的干凝胶样品的编号分别为 G0、G3、G5、G10、G15;G3、G5、G10、G15 的自燃烧粉体的编号依次为 P3、P5、P10、P15.

1.2 表征与测试

利用日本 Rigaku 公司 D/max-rA 型 X 射线粉晶衍射仪对干凝胶及自燃烧粉体进行物相分析,Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线,扫描速度 $8^\circ/\text{min}$,步宽为 0.02° ,功率 $40\text{kV} \times 100\text{mA}$,扫描范围 $10^\circ \sim 70^\circ$.利用美国 FEI 公司 Tecnai20 型透射电镜观察合成粉体的粒度与形貌.利用 NICOLET 750 型显微红外光谱仪测试干凝胶的 IR 谱.利用 HTC-2 型微机差热分析仪测试干凝胶的

TG-DTA 曲线,空气气氛,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

2 结果与讨论

2.1 干凝胶的 XRD 及红外光谱分析

柠檬酸为三元弱酸,存在三级电离,在溶液中可解离为 $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$ 、 $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 三种离子形式,各离子的浓度与溶液的 pH 值密切相关.酸性较强时,主要以 $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$ 、 $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$ 形式存在,而 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 仅能与 $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 形成稳定络合物, Fe^{3+} 与 $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 的络合物的稳定常数分别为 $10^{12.5}$ 、 10^{25} , Ni^{2+} 与 $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 的络合物的稳定常数分别为 $10^{5.11}$ 、 $10^{14.3}$,说明 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 络合金属离子的能力更强.向溶液中加入氨水的目的就是调节体系 pH 值,增加溶液中 $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 的浓度,使得金属离子被充分络合,进而形成均一稳定的溶胶.实验中,溶液初始 pH 值为 0.49,加入 15mL 氨水后 pH 值为 7.28.随着氨水用量的增加,溶液颜色变化过程为:墨绿、棕红、草绿、深黑,说明金属离子与溶液中配体形成了不同的络合物.

柠檬酸-硝酸盐凝胶的形成与传统的醇盐法不同.柠檬酸结构中不存在可用于缩合的基团,因此不能通过缩合反应来实现交联成胶.而是通过加热蒸发溶剂使溶胶失去流动性,柠檬酸络合物相互靠近并以氢键相联,从而形成凝胶,凝胶经干燥烘掉残余水分形成干凝胶.干凝胶的性质与氨水用量紧密相关.宏观上,随着氨水用量的加大,干凝胶由松散状逐渐变为多孔网络状,并且自蔓延燃烧时间加长,剧烈程度增强,自燃烧后的粉体质地蓬松且体积显著增大.这与前人^[9]发现的随着前驱体溶液 pH 值的增大,干凝胶的形貌及自燃烧特点相吻合.

由图 1 可见,G0 样品为结晶度较低的 NiFe_2O_4 ,G3、G5 样品呈无定形非晶态,G10、G15 样品中出现了 NH_4NO_3 的特征衍射峰.分析认为 NH_4NO_3 的出现与氨水的加入有关,氨水解离后形成的 NH_4^+ 与溶液中的 NO_3^- 结合,并于干燥过程中结晶.经计算,7.5mL 浓氨水中的 NH_4^+ 可完全结合溶液中的 NO_3^- ,G3、G5 样品中 NH_4NO_3 的含量较低且多被包裹于凝胶网络中,故其衍射图谱呈无定形非晶特征.理论上 G10 与 G15 样品中 NH_4NO_3 的含量是相等的,但由于加入 15mL 氨水的溶液呈中性,柠檬酸解离更彻底,干凝胶更易于形成空间网络结构,故一部分 NH_4NO_3 被封存于非晶相中,所以 G15 样品的 NH_4NO_3 衍射强度较 G10 样品有所下降,无定形非晶特征更为明显.各样品中均未出现金属离子化合

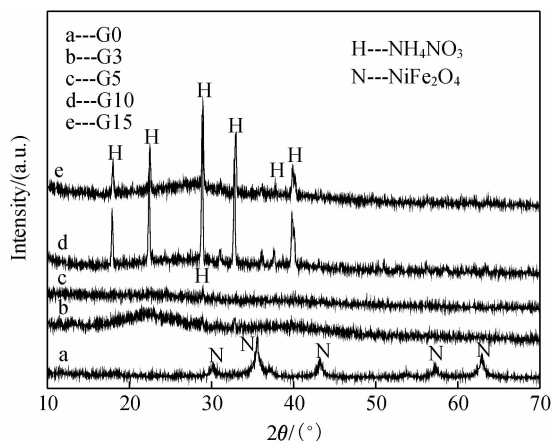


图 1 不同氨水用量干凝胶的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of xerogels with different amounts of ammonia

物的衍射峰,说明金属离子被柠檬酸充分稳定络合,即使加热干燥也没有破坏其络合状态.图2为各种干凝胶样品的红外光谱图,可知在 $2500 \sim 3700\text{cm}^{-1}$ 的高频区,三种样品均存在一吸收带,该谱带是由 $\text{N}-\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 以及氢键的伸缩振动造成的,G15的谱带宽且吸收度较高,说明其内部形成了大量的氢键.在 $1200 \sim 1700\text{cm}^{-1}$ 频段,三种样品在 1385cm^{-1} 处的吸收峰对应 NO_3^- 的特征吸收峰,在G5与G15谱图中, 1576 与 1425cm^{-1} 两处明显的吸收峰分别为 COO^- 的不对称伸缩振动吸收峰与对称伸缩振动吸收峰,表明金属离子与柠檬酸发生了络合;而G10谱图中代表羧基的特征吸收峰出现在 1626cm^{-1} 处,分析认为,G10内金属离子与氨根的络合较柠檬酸更占优势.

2.2 氨水用量对合成粉体物相及结晶度的影响

不同干凝胶经自蔓延燃烧后,均形成了具有反尖晶石结构的目标产物 NiFe_2O_4 (图3).但合成产物中还有少量的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与铁镍矿(FeNi_3)等杂质相. FeNi_3 是一种低温介稳相,其形成是燃烧过程中局部的低温及氧分压不足所致; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 Fe_2O_3 的高温稳定相,是由低温亚稳相 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 受热发生结构转化而形成的. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相变的温度约为 500°C ,合成产物中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的出现说明自燃烧的温度至少在 500°C 以上.图3还显示,P3样品的衍射峰形宽化,背底高,说明该样品晶粒较小,晶格内存在畸变,结晶度较低.随着氨水用量的增加,样品中 NiFe_2O_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的衍射强度逐渐增强,峰形也更加尖锐,结晶度明显提高.图4为不同氨水用量的干凝胶自燃烧粉体的TEM照片,由于G5燃烧冷却的时间很短,凝胶并未完全分解,晶体来不及充分生长,故P5内含有大量被交联在一起的微晶(图4(a));P10样品已出现尺寸在 $(20 \sim 40)\text{nm}$ 的晶粒(图4(b));

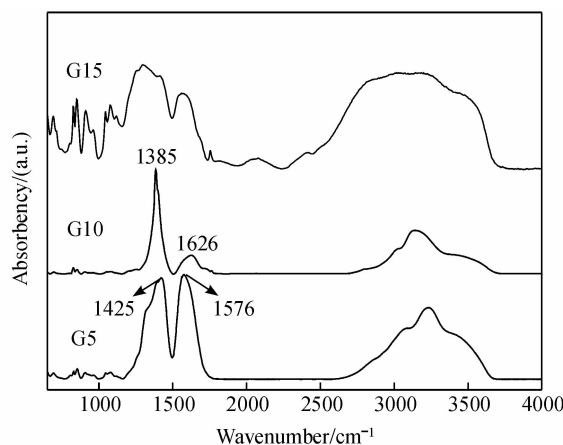


图 2 不同氨水用量干凝胶的红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of xerogels with different amounts of ammonia

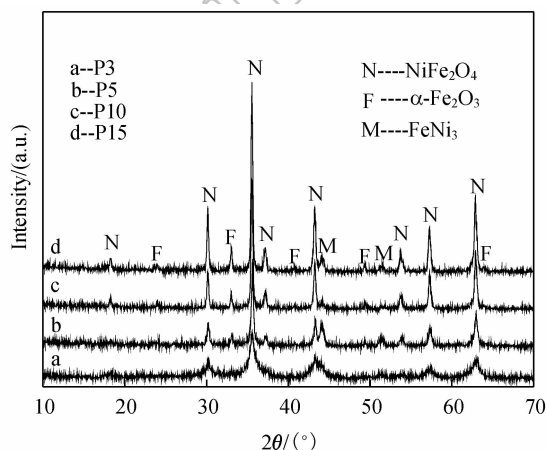


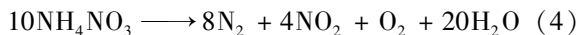
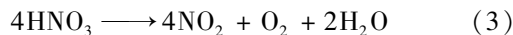
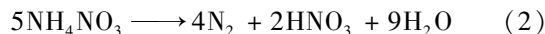
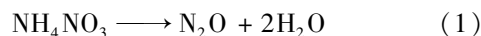
图 3 不同氨水用量的干凝胶自燃烧粉体的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of auto combustion powders of xerogels with different amounts of ammonia

而P15的晶粒尺寸较P5、P10有了更显著的增大(图4(c)).由于晶粒的长大依赖于干凝胶燃烧时所释放的热量,由此推断氨水用量越多,干凝胶自燃烧放出的热量愈多.

2.3 干凝胶的自蔓延燃烧机理

前已述及干凝胶中存在 NH_4NO_3 . NH_4NO_3 在 200°C 可发生反应(1);在 240°C 及有机质催化下发生反应(2),产物 HNO_3 受热发生分解(3);对于本研究中干凝胶的燃烧, NH_4NO_3 的变化主要涉及反应(2,3),其分解总反应如式(4)所示, NH_4NO_3 的分解会产生大量热量及氧气.



未加入氨水的干凝胶(G0)不含 NH_4NO_3 ,不能发生自蔓延燃烧,其在 287°C 处有一较宽缓放热峰(图5(a)),并伴有2.8%的质量损失,这是柠檬酸

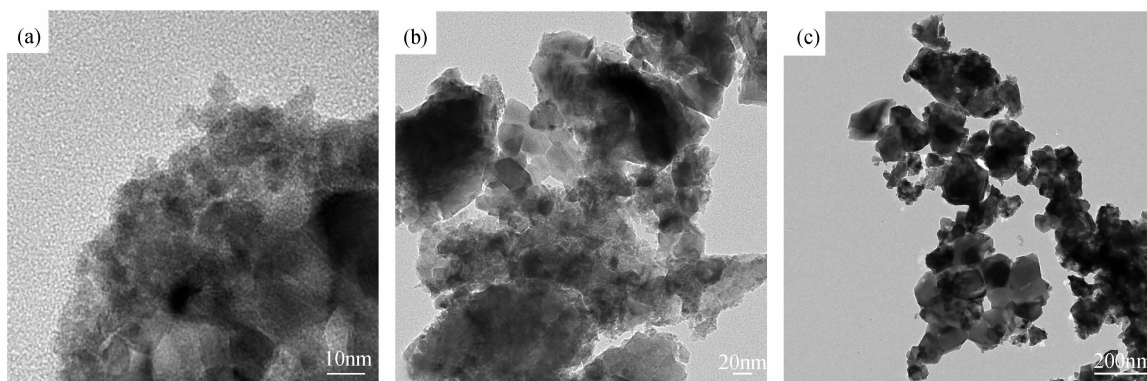


图4 不同氨水用量的干凝胶自燃烧粉体的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of auto combustion powders of xerogels with different amounts of ammonia

(a) P5; (b) P10; (c) P15

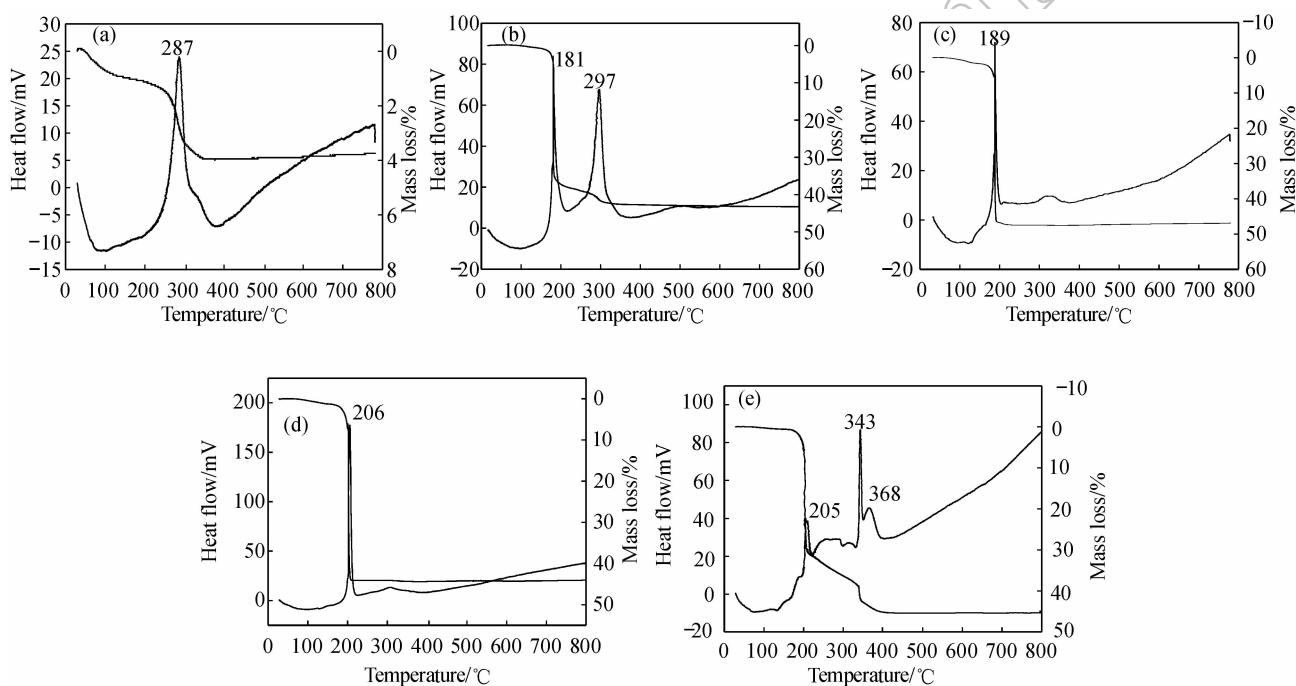


图5 不同类型干凝胶的 TG-DTA 曲线

Fig. 5 TG-DTA curves of different types of xerogels

Ammonia dosage of (a) 0mL, (b) 5mL, (c) 10mL, (d) 15mL; (e) The molar ratio of citric acid to metal ion is 2:1

自分解所致。G5 样品(图 5(b))在 181℃ 处存在一尖锐放热峰(简称“Ⅰ-峰”),相应 TG 曲线有突然的下降,这是 NH_4NO_3 自分解放热及带动柠檬酸燃烧所引起的。由于 G5 样品内 NH_4NO_3 含量不够高,分解热不足以使柠檬酸完全燃烧,温度达 297℃ 时剩余柠檬酸自分解,出现放热峰(简称“Ⅱ-峰”),并伴有一定的质量损失。G10(图 5(c))、G15(图 5(d))样品 NH_4NO_3 含量较高,分解热量多,只分别在 189、206℃ 处出现“Ⅰ-峰”,且只有一个失重阶段。研究表明柠檬酸用量对自蔓延燃烧有影响^[20]。图 5(e)的测试样品的柠檬酸用量增加一倍(即 $n(\text{C}):n(\text{M})=2:1$),其前驱体溶液 pH 值被调节至中性,该样品在无持续外热源加热时不能发生自蔓延燃烧。由图

5(e)可知,虽该样品 NH_4NO_3 含量与 G10、G15 样品无差别,但在 343℃ 处出现“Ⅱ-峰”,说明当 $n(\text{C}):n(\text{M})=1:1$ 时, NH_4NO_3 分解热恰好能全部消耗掉柠檬酸。对比发现,(b)、(c)、(d)图中“Ⅰ-峰”的温度随氨水用量增加而升高,而(d)、(e)则变化不大(分别为 206、205℃);(a)、(b)、(e)图中“Ⅱ-峰”的温度也随氨水用量增加而升高。分析认为随着氨水用量的增大,溶液 pH 值增大,干凝胶中以 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3^-$ 为配体的稳定常数较大的金属络合物增多,故燃烧需要较高的温度。由于(d)、(e)所测样品的前驱体溶液 pH 值均为中性,故其“Ⅰ-峰”的温度相近。

以上热分析结果表明, NH_4NO_3 分解是自蔓延燃烧的基础。“柠檬酸-硝酸盐”溶胶-凝胶自蔓延燃烧的

整体过程为:外热源点燃干凝胶,导致硝酸铵分解放热,放出的热量引燃柠檬酸,硝酸铵分解所产生的氧气更加促进了柠檬酸的燃烧,燃烧产生的热量进一步引发硝酸铵分解,周而复始从而形成链式反应,燃烧得以较快的速度平稳地推进,直至燃烧结束.柠檬酸在前驱体中有两个作用:(1)络合金属离子,使其均匀分散.(2)作为燃料被硝酸铵分解热点燃,推动燃烧的持续快速进行.当单位燃料所获得的热量降低时,自蔓延燃烧便进行缓慢,故柠檬酸用量加倍后,自燃烧难以进行.

随着氨水用量的增加, NH_4NO_3 含量在一定范围内增加,干凝胶的空间网络结构进一步发育,金属离子与 NH_4NO_3 在整体凝胶中的分散就更加均匀,这既充分发挥了 NH_4NO_3 分解热的作用,也使得自燃烧反应时原子仅需短程扩散或重排即可进入晶格位置,最终实现晶粒长大.但氨水用量不宜过多,否则会产生沉淀,影响金属离子的分散.实验中发现氨水用量以调 pH 值至中性为宜(即用量为 15mL 时),这时自燃烧剧烈并持续较长时间,燃烧后粉体蓬松多孔,体积较大.

3 结论

利用柠檬酸-硝酸盐溶胶-凝胶自蔓延燃烧法合成了以 NiFe_2O_4 为主晶相的纳米粉体,但其中有少量 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 FeNi_3 杂相.随着氨水用量的增加,干凝胶自燃烧放热量增加,合成粉体的结晶度逐渐提高.干凝胶内含有无定形非晶相与 NH_4NO_3 结晶相, NH_4NO_3 含量与氨水用量密切相关.氨水的用量以调节 pH 值至中性为宜,此时柠檬酸可充分络合金属离子. NH_4NO_3 分解产生的高热量与氧气是自蔓延燃烧的基础,柠檬酸在燃烧过程中仅充当燃料角色,其燃烧热引发推动 NH_4NO_3 继续分解,二者相互促进,并贯穿于自蔓延燃烧的始终.当单位燃料所获得的热量降低时,自蔓延燃烧便进行缓慢.

致谢 中国科学院理化技术研究所李敬博士对本文的撰写与修改工作给予了有益的指导,在此深表谢忱!

参考文献:

- [1] 黄剑锋.溶胶-凝胶原理与技术.北京:化学工业出版社,2005:13-14.
- [2] Wang W M, Liu X C, Gao F, *et al.* Synthesis of nanocrystalline $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ powders for NTC thermistor by a gel auto-combustion process. *Ceram. Int.*, 2007, **33**(3): 459-462.
- [3] Azadmanjiri J. Preparation of Mn-Zn ferrite nanoparticles from chemical sol-gel combustion method and the magnetic properties after sintering. *J. Non-Cryst. Solids*, 2007, **353** (44/45/46): 4170-4173.
- [4] Azadmanjiri J, Salehani H K, Barati M R, *et al.* Preparation and electromagnetic properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticle ferrites by sol-gel auto-combustion method. *Mater. Lett.*, 2007, **61** (1): 84-87.
- [5] 沈彩,刘庆峰,刘茜(SHEN Cai, *et al.*). 柠檬酸-硝酸盐燃烧法制备 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 介电材料.无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2004, **19**(3):681-685.
- [6] Pradeep A, Priyadharsini P, Chandrasekaran G. Production of single phase nano size NiFe_2O_4 particles using sol-gel auto combustion route by optimizing the preparation conditions. *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **112**(2):572-576.
- [7] Azadmanjiri J, Seyyed Ebrahimi S A, Salehani H K. Magnetic properties of nanosize NiFe_2O_4 particles synthesized by sol-gel auto combustion method. *Ceram. Int.*, 2007, **33**(8):1623-1625.
- [8] Barati M R, Seyyed Ebrahimi S A, Badiei A. The role of surfactant in synthesis of magnetic nanocrystalline powder of NiFe_2O_4 by sol-gel auto-combustion method. *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, **354** (47-51): 5184-5185.
- [9] Yue Z X, Guo W Y, Zhou J, *et al.* Synthesis of nanocrystalline ferrites by sol-gel combustion process: the influence of pH value of solution. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004, **270**(1/2): 216-223.
- [10] Qi X W, Zhou J, Yue Z X, *et al.* Auto-combustion synthesis of nanocrystalline LaFeO_3 . *Mater. Chem. Phys.*, 2002, **78** (1): 25-29.
- [11] Roy P K, Bera J. Characterization of nanocrystalline NiCuZn ferrite powders synthesized by sol-gel auto-combustion method. *J. Mater. Process. Technol.*, 2008, **197**(1/2/3):279-283.
- [12] Singh K A, Pathak L C, Roy S K. Effect of citric acid on the synthesis of nano-crystalline yttria stabilized zirconia powders by nitrate-citrate process. *Ceram. Int.*, 2007, **33**(8):1463-1468.
- [13] 齐西伟,周济,岳振兴,等(QI Xi-Wei, *et al.*). 溶胶-凝胶自燃烧法合成 $\text{Mn}_{0.6}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.98}$ 纳米晶铁氧体及其磁性研究.硅酸盐学报(Journal of the Chinese Ceramic Society), 2003, **31**(2):138-142.
- [14] Hosseini Vajargah S, Madaah Hosseini H R, Nemati Z A. Synthesis of nanocrystalline yttrium iron garnets by sol-gel combustion process: The influence of pH of precursor solution. *Mater. Sci. Eng. B*, 2006, **129**(1/2/3): 211-215.
- [15] 徐红梅,严红革,陈振华(XU Hong-Mei, *et al.*). 柠檬酸-硝酸盐低温燃烧法制备 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 纳米粉体的机理.硅酸盐学报(Journal of the Chinese Ceramic Society), 2006, **34**(4):393-397.
- [16] 罗绍华,唐子龙,尧巍华(LUO Shao-Hua, *et al.*), 等. 低温燃烧合成钛酸钡及其陶瓷介电性能研究.硅酸盐学报(Journal of the Chinese Ceramic Society), 2003, **31**(6):560-565.
- [17] Lavela P, Tirado J L. CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 synthesized by sol-gel procedures for their use as anode materials for Li ion batteries. *J. Power Sources*, 2007, **172**(1): 379-387.
- [18] Rashad M M, Fouad O A. Synthesis and characterization of nano-sized nickel ferrites from fly ash for catalytic oxidation of CO. *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **94**(2/3): 365-370.
- [19] Zhao H T, Sun X D, Mao C H, *et al.* Preparation and microwave-absorbing properties of NiFe_2O_4 -polystyrene composites. *Physica B: Condens. Matter*, 2009, **404**(1): 69-72.
- [20] Li Y Y, Xue L H, Fan L F, *et al.* The effect of citric acid to metal nitrates molar ratio on sol-gel combustion synthesis of nanocrystalline LaMnO_3 powders. *J. Alloys Compd.*, 2009, **478**(1/2): 493-497.