

【制造技术】

# 液相法制备锰锌铁氧体粉体的研究进展

卢文华<sup>1</sup>, 李定国<sup>1,2</sup>, 王建中<sup>1</sup>, 熊杰<sup>1</sup>, 陈聪<sup>1</sup>

(1. 海军工程大学 理学院, 武汉 430003; 2. 华中科技大学 物理学院, 武汉 430074)

**摘要:**对各种液相法制备锰锌铁氧体的方法进行了分析,介绍了沉淀—共沉淀法、水热法、溶胶凝胶法、微乳液法、超临界干燥法和自蔓延高温合成法等方法的基本原理,比较了各自的优缺点。

**关键词:**锰锌铁氧体粉体;液相法制备;合成工艺

**中图分类号:** TB381; TM27

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1006-0707(2011)11-0096-05

锰锌铁氧体是具有尖晶石结构的软磁铁氧体磁性陶瓷材料,因其具有高磁导率、高电阻率、高饱和磁化强度、低矫顽力、低功率损耗等特点,以及具有热磁性、高频电磁特性等,在IT产业、汽车工业、航天航空领域、交通运输、军用通讯和国防武器装备系统等几乎遍及国际民生的所有部门发挥着重要作用<sup>[1-9]</sup>,发展出各种功率型、高磁导率型锰锌铁氧体器件和抗电磁干扰(EMI)、电磁隐身、电磁屏蔽等军事与工程应用。锰锌铁氧体电磁性能与其化学组成、微观结构、颗粒形貌及其均匀性等密切相关,而影响这些因素主要原因是制备工艺,因此研究工作者针对材料的制备方法进行了大量的探索。本文结合研究实践,对近年来国内外关于锰锌铁氧体液相法制备主要方法的原理和特点进行一些分析和比较。

## 1 制备方法

锰锌铁氧体的制备方法可以分为固相反应法和液相反应法,也称为干法和湿法。传统固相反应法主要是基于传统陶瓷工艺,将锰、锌、铁的氧化物(如MnO、ZnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)或铁、锌、锰的金属盐为原料,混合研磨后高温烧结而成。固相反应法工艺、配方简单,曾经是锰锌铁氧体材料的主要制备方法。但由于传统固相反应法是采用氧化物作原料,物性相差很大,难以混合均匀,往往造成所得产品性能不稳定。同时,固相反应前必须研磨处理,粉末飞扬严重,生产环境差,也会引入杂质污染,并且一般对原料纯度要求高,导致生产成本大,且烧结温度要求高,也造成能耗大,因此影响了产品性能的改进和生产规模的提高<sup>[10-11]</sup>。近20年来,随着电子通信、医疗诊断、军工和民用的抗电磁干扰材料等行业的高速发展,各种特定性能的锰锌铁氧体品质要求不断提高。为了克服传统陶瓷固相法的缺点和探索新用途,人们不断改进工艺过程,探索出一系列液相法制备的新方法。归纳起来,主

要包括沉淀—共沉淀法、水热法、溶胶凝胶法、微乳液法、超临界干燥法等,以及在此基础上发展的自蔓延高温合成法、热分解法等。与传统陶瓷法相比,现代液相制备方法是通过对化学方法使组分相互混合,直接生长析出或只需要经过较低温度烧结过程就可以制得微细多晶体粉料、膜材或其他形式的材料。这些制备方法具有能耗小、工艺简单、掺杂改性方便<sup>[12-14]</sup>,可一步直接形成均一性好、纯度高、粉体烧结活性好、结晶完整的特点。尤其是随着纳米技术和复合包覆工艺的探索,通过纳米级颗粒量子尺寸效应、超顺磁效应、宏观量子隧道效应等新的物理机制,液相法制备超微小粉体能明显改善锰锌铁氧体材料的电磁性能,极大地拓展了其新的应用可能性<sup>[15]</sup>。

## 2 液相制备方法

### 2.1 沉淀—共沉淀法

沉淀—共沉淀法制备晶体材料是在含有欲制晶体材料组分阳离子的溶液中,加入适量的沉淀剂(如OH<sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>等)后,形成不溶性的氢氧化物或碳酸盐、硫酸盐、草酸盐等盐类沉淀物析出,所得的沉淀再经过滤、洗涤、烘干及热分解,最后制得所需的晶体材料粉料。这种方法所需设备简单价廉,适用于批量生产。多组分的溶液沉淀时,2种或2种以上的阳离子在一定条件下可以同时沉淀出来,称之为化学共沉淀。

化学共沉淀法制备锰锌铁氧体是将一定量金属铁、锰、锌盐溶液混合,通过添加沉淀剂将金属沉淀制备出来的。科研工作者研究探索出多种不同的沉淀剂,从而派生出“氢氧化物共沉淀法”“碳酸盐共沉淀法”“草酸盐共沉淀法”等制备方法<sup>[16-19]</sup>。其中张存芳等<sup>[20]</sup>利用碳酸氢铵加氨水做沉淀剂所制备的预烧料粉末具有晶粒细小、均匀性好及纯度高的特点,其烧结铁氧体的气孔少,密度高,晶粒尺寸大且均

收稿日期:2011-09-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51109215);海军工程大学青年基金资助项目。

作者简介:卢文华(1989—),男,硕士研究生,主要从事材料学研究。

匀,磁性能较优良。沉淀剂的不同会影响晶粒尺寸和密度大小等,而沉淀剂的滴加方式也是影响磁性能的重要因素,滴加方式按照沉淀剂和混合液添加顺序不同有正加、反加和并加。古映莹等<sup>[21]</sup>研究发现采用并加共沉淀法制备得到的样品其粒度最小,且颗粒一致性很好,经过差热分析结果表明,并加所得到的粉体烧结特性最好。笔者研究表明,用氢氧化钠作为沉淀剂容易制备锰锌铁氧体,但必须控制好工艺过程,可以得到 MnZn 铁氧体纳米晶,若对纳米复合物进行高温热处理铁氧体晶粒会变大,形成单相 MnZn 铁氧体。

研究表明,影响共沉淀形成锰锌铁氧体的因素很多,最主要的是溶液 pH 值的影响、溶液的浓度、温度及沉淀产物的陈化时间等。化学共沉淀法的一个弊端就是粉体团聚现象严重,通常运用聚乙二醇分散剂使粉体更为均匀,团聚现象有一定程度的改善,但仍需要寻找新的分散剂或者新的沉淀剂来更好解决团聚问题。另外,在共沉淀过程中,由于各组元间的沉淀速度和沉淀平衡浓度积存在差异,使得沉淀顺序有先有后且沉淀完全程度不同,从而导致产物组成偏离和化学均匀性部分失调。研究发现,采用醋酸钠作为添加剂能使锰、锌、铁 3 种金属离子同时沉淀,从而使三种金属离子更加均匀地沉淀在沉淀物中。这样,在煅烧过程中,由于先驱体中 3 种金属离子均匀分布,使固相反应容易进行,而且包覆在沉淀颗粒外表的添加剂在高温下分解,可以阻止产物的团聚,提高了产物的均匀性和结晶度<sup>[22]</sup>。

## 2.2 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法是将金属化合物经溶液、溶胶、凝胶而固化,再经低温热处理或机械研磨生成纳米粒子的方法。该法是最近迅速发展起来的在低温烧结下合成致密微球体材料的一种方法。Sol - Gel 法的基本原理是将先驱体(或称无机原体)溶于溶剂中(水或有机溶剂)形成均匀溶液,溶质与溶剂发生水解(或醇解)反应,反应生成物聚集成 1nm 左右的粒子并形成溶胶,溶胶经蒸发干燥形成具有一定空间结构的凝胶,再经热处理制备出所需要的无机晶体材料。通常可以分为水溶液 Sol - Gel 法和酸盐 Sol - Gel 法。

将 Fe、Mn、Zn 金属离子按一定比例用去离子水混合成溶液,向混合溶液中加入凝胶剂形成胶态悬浮液(即溶胶),溶胶脱水形成粘性凝胶,然后把凝胶煅烧得到锰锌铁氧体<sup>[23-24]</sup>。杨震涛等<sup>[25]</sup>用金属硝酸盐原料,柠檬酸作为络合剂,制得了高活性的锰锌铁氧体粉体,粉体煅烧后获得单相、细晶、致密的锰锌铁氧体。席国喜等<sup>[26]</sup>用 EDTA 作络合剂,制备出结晶性良好、粒径在 30nm 左右的纳米晶锰锌铁氧体,制备过程中添加分散剂乙二醇(EG)能够有效加速有机物分解,并能有效减轻晶粒间的团聚,使材料的矫顽力显著降低。

该法具有反应条件温和、产品均匀、纯度高、化学计量准确、易于改性和掺杂等优点,制备出的粉体纯度高、成分不偏析、颗粒粒度小、均匀性好、活性高、易烧结。烧结形成尖晶石相的温度为 645℃,烧结温度明显比固相反应低,大大地降低了耗能<sup>[27]</sup>。与共沉淀法相比,该法合成的纳米粉体仅在烧结时才出现团聚,晶化温度低,相态单一;与传统的氧化物陶瓷烧结法相比,凝胶法制备的锰锌铁氧体的涡流损耗系数

仅为传统法的 1/3,而磁滞损耗系数仅为传统法的 1/5,在制备锰锌铁氧体工艺中有着相当的前景<sup>[28]</sup>。另外,由于溶胶和凝胶具有相当好的流变性,可采用新技术如喷射旋转、涂附和浸渍等来制备如多晶粉料、纤维、薄膜及复合材料等不同形态的制品。

## 2.3 水热合成法

水热合成法是在密封状态的高温(100 ~ 1 000 ℃)高压(10 ~ 100 MPa)水或其它液体物质的超临界体系中,利用溶液中物质进行特殊的高温化学反应,再经分离和热处理得到微细粒子或纳米粒子的方法。水热条件下,水可作为一种化学组分起作用并参与反应,既是溶剂又是矿化剂,同时还可以作为压力的传递介质。从化学反应的热力学可知,水热合成的总原则是使反应物料处于高的活性态。由于水热法具有制得的粉体粒度小、粒度分布范围窄、结晶良好和分散性好等优点,并能较好地控制形貌和粒度分布,引起了人们研究的极大兴趣<sup>[29-31]</sup>。

该方法制备锰锌铁氧体是将铁、锰、锌的硫酸盐按一定比例加水混合,用 NaOH 调整溶液的 pH 值在 10 以上,在水热反应釜密封高温、高压状态下使铁、锰、锌金属离子沉淀为锰锌铁氧体<sup>[32]</sup>。桑商斌、古映莹等利用金属硫酸盐为原料,氢氧化钠做沉淀剂,在水热晶化温度 170 ℃,并通过引入有机酸作为添加剂,得到均匀的共沉淀先驱体,成功合成了粒度为 20 ~ 40 nm 的锰锌铁氧体粉末。研究表明水热过程中得到的锰锌铁氧体无杂相,团聚程度低,结晶度完好,粒度分布窄,具有单相锰锌铁氧体纳米晶,有较好的磁性能<sup>[33-40]</sup>。赖振宇等<sup>[41]</sup>以 Mn、Zn、Fe 的硝酸盐为原料,研究了球磨和微波对锰锌铁氧体纳米晶的影响,发现传统的水热法和球磨辅助水热法均可制得粒径在 10 nm 左右的锰锌铁氧体纳米晶,但传统的水热法制备出的粉体团聚现象严重些。而微波水热合成法,在碱性介质条件下,在 80 ℃ ~ 180 ℃,5 ~ 30 min 的温度范围内,也能获得了粒径在 10 nm 左右的锰锌铁氧体纳米粉体。

水热法合成锰锌铁氧体与其他湿法如共沉淀法和溶胶 - 凝胶法不同之处在于水热法中离子间的反应是在一定平衡水压的高温高压釜中进行,反应条件比较苛刻。水热法的特点是可直接得到结晶良好的粉体,无需高温煅烧和球磨,可避免粉体的团聚,杂质和结构缺陷等,同时粉体具有很高的烧结活性<sup>[42]</sup>。

## 2.4 微乳液法

微乳液法是将两种互不相溶的溶剂在表面活性剂的作用下形成乳液,将反应物分散在微小的囊泡中,由囊泡间的相互碰撞引发反应,反应产物在囊泡中成核、生长、团聚,最后产物经洗涤分离出纳米粒子。微乳液通常是表面活性剂、主表面活性剂、油和水组成的透明、各向同性、低黏度的热力学稳定体系。其中不溶于水的非极性物质作为分散介质,反应物水溶液作为分散相,表面活性剂作为乳化剂,形成油包水或者水包油微乳液<sup>[43]</sup>。它是近年来发展起来的一种制备纳米粒的有效方法,能有目的地控制材料尺寸、界面状态与表面状态,制备的纳米粒的粒径小,大小可控且粒度分布均

匀,所需设备及操作简单。

采用微乳液法制备锰锌铁氧体纳米粒可有效避免颗粒间发生团聚,得到的纳米粉体粒径分布窄、形态规则、分散性能好,且大多为球形。罗广圣等<sup>[44]</sup>以正己醇为油相,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂,FeSO<sub>4</sub>、MnSO<sub>4</sub>、ZnSO<sub>4</sub>混合溶液为水相先制成油包水的反相微乳液;NaOH溶液为沉淀剂、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>为氧化剂,再在微乳液中制备Mn-Zn铁氧体磁性纳米粒子,样品的平均晶粒尺寸为10 nm左右,并且随表面活性(CTAB)和水的质量比的增大而减小;样品的磁滞回线无磁滞,呈超顺磁性,其饱和磁化强度随溶液的浓度升高而增大,随表面活性剂(CTAB)和水的质量比的增大而减小。

这种方法制备的纳米颗粒表面直接包覆了一层表面活性剂分子,使纳米粒不易聚集,而且可以通过选择不同的表面活性剂分子对纳米粒表面进行修饰来控制纳米粒的大小,而粒径的大小直接与磁性能相关,因此这种方法具有其他方法不可比拟的优点。

### 2.5 超临界流体干燥法

超临界流体干燥法(SCFD)是指以有机溶剂等代替水作溶剂,在反应器中超临界的条件下制备微粉的一种新方法。其原理是利用液体的超临界特性,在超临界点以上,气液界面消失的流体状态下,分子间相互作用减弱和液体的表面张力下降,使液体的压力高于其饱和蒸汽压,从而使液体无需形成气液界面而直接转化为无气液相区别的流体。姚志强等<sup>[45]</sup>用亚铁、锰、锌离子的硝酸盐作为原料,采用超临界流体干燥法,在混合溶液中加入过量的氢氧化钠,再加入乙醇经陈化过滤以后得到醇凝胶,达到超临界状态下反应,合成了锰锌铁氧体超细微粉。

该法与水热反应法主要区别是采用有机溶剂而不是水溶剂,在这种状态下进行固液分离不会造成严重的团聚。与水热法和共沉淀法比较,制得的微粉具有粒度分布均匀、晶化完全、晶体完整、比表面积小、不易团聚等优点。

### 2.6 自蔓延燃烧合成法

自蔓延高温合成法(简SHS法)是一种新的材料制备技术,在美、日又称为燃烧合成,其基本的反应过程是向体系提供必要能量(点火燃烧),诱发体系局部产生化学反应放出大量的热量,使燃烧反应自行维持蔓延到整个体系。在燃烧过程中,产生足够高温,甚至达2 000 ℃以上,使合成反应顺利进行而制得所需的材料。SHS法一般将反应的原料混合物压成块状,在物块的一端引燃反应,结果形成一个以一定速度蔓延的燃烧波,随着燃烧波的推进,原料混合物转化为产物。

利用SHS法制备锰锌铁氧体粉体的研究近年来受到重视<sup>[46-47]</sup>。常采用的凝胶自蔓延燃烧法制备锰锌铁氧体是采用溶胶凝胶湿化学法和自蔓延燃烧法结合。侯军刚等通过溶胶凝胶自蔓延燃烧合成法,以金属硝酸盐为原料,柠檬酸为凝胶剂,制备出样品纯净、颗粒分布均匀、分散性好、晶粒细小、烧结特性好的纳米级锰锌铁氧体粉体,晶粒大约为8~10 nm,饱和磁化强度大约为35~88 emu/g,矫顽力为32~

80 Oe<sup>[48-50]</sup>。焦万丽等<sup>[51]</sup>采用交变磁场诱导溶胶凝胶自蔓延法制备纳米粉体,发现交变磁场可以促进自蔓延反应的燃烧过程,但并不改变燃烧产物的相结构;随磁感应强度增加,粉体的粒径和矫顽力逐渐减小,饱和磁化强度逐渐增加;当磁感应强度为0.25T时,相比未加入交变磁场制备的粉体,粉体的矫顽力下降96%,达到278.6 A/m,饱和磁化强度提高了500%达到49.4 A·m/kg。

研究表明,SHS过程受很多因素制约,如原料的颗粒尺寸和形状、粉末的混合和填料松紧状态、粉料密度、反应物配比、物料纯度、物料的挥发和稀释、反应条件、点火方式和技术以及加热速率等,如果以上因素控制不好,就会导致自蔓延反应进行不完全或者“过烧”,造成所制备粉体的成分分布不均匀,颗粒尺寸分布宽,降低最终产品的性能<sup>[52]</sup>。溶胶凝胶自蔓延燃烧法主要优点是生产工艺简单、过程时间短、反应迅速、产量高,合成过程中在自身反应放出热量的支持下进行、无需再补充能量、设备简单、工艺简便、周期短、节约能源,合成产品纯度高,反应转化率接近100%,更易烧结。

### 2.7 其他液相制备法

除了上述方法外,人们还通过工艺改进、多种方法复合利用等途径探索新的制备方法。如利用炸药爆炸产生冲击波处理共沉淀产物的冲击波合成法<sup>[53]</sup>;把铁、锰、锌的金属盐溶液通过喷头雾化后送进高温反应器,使溶液中水分挥发,让铁、锰、锌快速被氧化直接得锰锌铁氧体的喷烧法<sup>[54]</sup>;用微波加热的微波水热法<sup>[55-56]</sup>等。

## 3 总结与展望

锰锌铁氧体作为一种高性能的磁性材料,在机电、无线电通讯和电磁波吸收等行业有着极为广泛的应用。锰锌铁氧体组成成份不同、颗粒形状及粒径分布不同,所得产品的性能各不相同。煅烧及烧结条件的控制影响产品的质量,各种添加剂的加入会改变锰锌铁氧体的性能,因此需要深入地研究适用于不同领域的锰锌铁氧体的制备方法。液相法能很好地克服传统固相合成法的缺点,并易于制备出超细粒度甚至是纳米级粉体,成分分布可达分子级别的微观均匀,纯度高、烧结活性好,对原料的适应性也比较强,因此具有很好的开发应用前景。本文简述的共沉淀法、水热法、溶胶凝胶法和微乳液法等是制备锰锌铁氧体粉体普遍采用的基本方法,这些方法各有自己的优缺点,根据影响制备因素的综合分析,通过改进工艺可以获得符合需要不同性能指标的样品。目前报道研究中制备的锰锌铁氧体性能往往存在较大差异,同样的制备方法得到的研究结果并不一致,还不能给出一个确定的工艺路线,因此,仍需要采取科学的态度、严谨作风继续进行探索研究,找到影响结果的本质因素,进一步掌握制备的工艺规律。制备新方法的探索首先是立足在现有方法基础上的创新,第一种是改进创新,通过对常规方法的工艺改进探索提高性能的新途径;第二种是组合创新,通过不同方法的组合,相互影响与补充,实现材料性能的提升。

另外,也可以探索全新的制备方法找到新的制备路线。在今后一个时期内,主要是通过液相工艺和多种方法的研究和综合运用,如溶胶凝胶自蔓延高温合成法、复合掺杂改性、超细粉末加工等方法和技术的研究和完善,努力探索提高锰锌铁氧体产品的性能及附加价值。

## 参考文献:

- [1] Roess E. Soft magnetic ferrites and applications in the telecommunication and power converters [J]. IEEE Trans Magn, 1982; 1529 - 1534.
- [2] 刘压丕, 何时金, 包大新, 等. 软磁铁氧体材料的发展趋势及产业化研究和开发中的几个误区 [J]. 磁性材料及器件, 2003, 33(5): 30 - 35.
- [3] 徐泽玮. 电源技术中应用的软磁材料发展回顾与分析 [J]. 金属功能材料, 2001, 8(5): 1 - 7.
- [4] Lu J W. Application and analysis of adjustable profile high frequency switch mode transformer having a U-shaped winding structure [J]. IEEE Trans Magn, 1998, 34(4): 1345 - 1347.
- [5] Takadate K, Yamamoto Y, Makino A, et al. Fine grained MnZn ferrites in the high driving [J]. J Appl Phys, 1998, 83(11): 6861 - 6863.
- [6] Stoppels D. Developments in soft magnetic power ferrites [J]. J Magn Mater, 1996, 160: 323 - 328.
- [7] 陆明岳. MnZn 铁氧体最新进展及发展趋势 [J]. 磁性材料及器件, 2001, 32(5): 27 - 33.
- [8] 陈国华. “十一五”中国磁性材料产业发展趋势 [J]. 中国电子商情, 2005, 10: 32 - 34.
- [9] Sugimoto M. The past, present, and future of Ferrites [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(2): 269 - 280.
- [10] 席国喜, 路迈西. 锰锌铁氧体材料的制备研究新进展 [J]. 人工晶体学报, 2005, 34(1): 164 - 168.
- [11] 李雪, 张俊喜, 刘国平, 等. 锰锌铁氧体结构性能的研究及发展概况 [J]. 材料导报, 2008, 22(8): 9 - 12.
- [12] Pullar R C, Taylor M D, Bhattacharya A K. Aligned hexagonal ferrite fibres of  $\text{CO}_2\text{W}$ ,  $\text{BaCO}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  produced from an aqueous sol-gel process [J]. Journal of Materials Science, 1997, 32: 349.
- [13] Pullar R C, Bhattacharya A K. A halide free route to the manufacture of microstructurally improved M ferrite ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  and  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) fibres [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 300: 490.
- [14] Xiang J, Shen X. Preparation of Co-substituted MnZn ferrite fibers and their magnetic properties [J]. Mater Chem Phys, 2009, 114: 362 - 366.
- [15] Mangalaraja R V, Ananthakmar S, Manohar P, et al. Characterization of  $\text{Mn}_0.8\text{Zn}_0.2\text{Fe}_2\text{O}_4$  synthesized by flash combustion technique [J]. Mater Sci & Eng A, 2004, 367(1/2): 301 - 305.
- [16] 宁孝生, 习小明, 王玺, 等. 共晶合成法制取锰锌铁氧体颗粒料. CN99115479. 7 [P].
- [17] Pandya P B, Joshi H H. Magnetic and structural properties of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  prepared by the co-precipitation method [J]. Journal Materials Science Letters, 1991, 10: 474 - 476.
- [18] 王霞, 赵敏光. 化学共沉淀制备锰锌铁氧体纳米晶 [J]. J Magn Mater Devices, 2006, 37(5): 34 - 36.
- [19] 余维清, 丘泰. 共沉淀法制备锰锌铁氧体微粉的研究 [J]. 电子元件与材料, 2009, 28(3): 53 - 56.
- [20] 张存芳, 曾德长, 刘仲武, 等. 球磨与共沉淀法制备 MnZn 铁氧体的对比研究 [J]. 电子元件与材料, 2009, 28(3): 49 - 52.
- [21] 古映莹, 胡启明, 李丹, 等. 并加共沉淀水热法制备锰锌铁氧体粉末工艺 [J]. 化工新型材料, 2005, 33(1): 33 - 35.
- [22] 古映莹, 谭小平, 桑商斌, 等. 用共沉淀法制备尖晶石型锰锌铁氧体粉体 [J]. 中南工业大学学报, 2002, 33(4): 364 - 366.
- [23] Yener D O, Giesche H. Synthesis of pure and manganese, nickel, and Zinc-doped ferrite particles in water-in-oil microemulsions [J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(9): 1987 - 1995.
- [24] Kosak A, Makovec D. Preparation of MnZn - ferrite with microemulsion technique [J]. J Eur Soci, 2004, 24: 959 - 962.
- [25] 杨震涛, 侯峰, 阴育新, 等. 湿法制备锰锌铁氧体粉体的研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(S1): 633 - 636.
- [26] 席国喜, 刘玉民, 戚世梅, 等. EDTA 络合溶胶 - 凝胶法制备 Mn - Zn 铁氧体 [J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(1): 194 - 201.
- [27] 余忠, 兰中文, 王京梅, 等. 溶胶 - 凝胶法制备 MnZn 铁氧体粉体 [J]. 功能材料, 2000(S1): 34 - 35.
- [28] 王长振, 谭维, 周甘宇, 等. 锰锌铁氧体粉制备技术综述 [J]. 中国锰业, 2002, 20(3): 37 - 41.
- [29] Rath C, Sahu K K, Anand S, et al. Preparation and characterization of nanosize Mn-Zn ferrite [J]. Magn Mater, 1999, 202(1): 77 - 84.
- [30] Komarneri S, Fregeau E, Breval. Hydrothermal preparation of ultrafine ferrites and their sintering [J]. J Am Ceram Soc, 1998, 1: 3041 - 3043.
- [31] Lucke R, Schlegel E, Strienitz R. Hydrothermal Preparation of Manganese Zinc Ferrites [J]. Journal De Physique Iv, 1997, 3: 63 - 64.
- [32] Deshpand C E, Date S. Recent Developments in Processing of Mn-Zn Ferrites-an Overview [J]. Indian Journal of Chemistry, 1996: 353 - 365.

- [33] 钟世安,胡启明,古映莹. 磁场对水热法制备锰锌铁氧体的影响[J]. 中国锰业,2005,23(2):36-39.
- [34] 钟世安,胡启明,古映莹. 磁场对水热法制备锰锌铁氧体锰价态的影响[J]. 电子元件与材料,2006,25(4):44-46.
- [35] 桑商斌,古映莹,黄可龙. 锰锌铁氧体纳米晶的水热法制备及热动力学研究[J]. 功能材料,2001,32(1):27-29.
- [36] 桑商斌,古映莹,黄可龙. 锰锌铁氧体纳米晶的水热晶化机理[J]. 中南工业大学学报,2002,33(4):367-370.
- [37] 刘素琴,左晓希,桑商斌,等. 锰锌铁氧体纳米晶的水热制备研究[J]. 磁性材料及器件,2000,31(2):12-16.
- [38] 桑商斌,黄可龙,古映莹. 水热法制备的锰锌铁氧体纳米晶的离子分布-缺陷与磁性能[J]. 中国有色金属学报,2003,13(4):1041-1045.
- [39] 李酃,蔡菊芳,桑商斌. 水热法制备锰锌铁氧体纳米晶[J]. 陶瓷科学与艺术,2003(1):29-32.
- [40] 桑商斌,古映莹,唐爱东,等. 添加剂对锰锌铁氧体纳米晶水热制备的影响[J]. 中南工业大学学报,2000,31(4):327-329.
- [41] 赖振宇,徐光亮,刘敏. 球磨对水热法制备锰锌铁氧体纳米粉体工艺的影响[J]. 西南科技大学学报,2007,22(1):20-24.
- [42] Darko M, Miha D. Synthesis of Manganese Zinc Ferrite Powders from Oxides [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(5): 1113-1120.
- [43] 洪若瑜. 磁性纳米粒子和磁性流体的制备与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [44] 罗广圣,李建德,姜贵文,等. 微乳液法制备 Mn-Zn 铁氧体磁性纳米粒子[J]. 南昌大学学报:理科版,2010,34(4):373-377.
- [45] 姚志强,王琴,钟炳. 超临界流体干燥法制备 MnZn 铁氧体超细粉末磁性能的研究[J]. 磁性材料及器件,1999,30(1):32-35.
- [46] Kuznetsov M V, Pankhurst Q A, Parkin I P, et al. Self-propagating high temperature synthesis of MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from the reactions of metal superoxides and iron metal [J]. J Mater Process Technol, 2001, 101: 239-243.
- [47] Agrafiotis C C, Zaspalis V T. Self-propagating high-temperature synthesis of MnZn-ferrites for inductor applications [J]. J Magn Magn Mater, 2004, 283: 364-374.
- [48] 叶云,柴勇凯,李巧玲,等. 纳米 Mn-Zn 软磁铁氧体的制备与性能研究[J]. 机械管理开发, 2009, 24(2): 8-12.
- [49] 侯军刚,马卫兵,孙风云,等. 柠檬酸盐自蔓延法低温烧结 MnZn 铁氧体[J]. 压电与声光. 2007, 29(5): 571-574.
- [50] 赵建社,梁永庆,阎鸿君,等. 干凝胶自蔓延燃烧法制备纳米级的 MnZn 铁氧体[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(1): 68-71.
- [51] Wanli J, Lei Z. Preparation and magnetic properties of Mn-Zn ferrite by altering magnetic field induce SHS Method [J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2010, 38(9): 1852-1856.
- [52] 孟祥东. 自蔓延高温合成软磁铁氧体粉的研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(11): 46-49.
- [53] 徐康,刘建军,徐洮,等. 用冲击波合成法制备铁酸锌粉体 [J]. 无机材料学报, 1997, 12(5): 759.
- [54] Zhao X Y, Zhang B C, Gu H C, et al. Preparation of phase homogeneous Mn-Zn ferrite powder [J]. J Mater Res, 1999, 14(7): 3073.
- [55] Komarneni S, Li Q H, Ro Y R. Microwave-hydrothermal processing of layered anion exchangers [J]. J Mater Res, 1996(11): 1866-1869.
- [56] Lee J H, Kim C K, Shunsaku Katoh, et al. Microwave-hydrothermal preparation of Ni- and Zn-ferrite powders [J]. J Alloys Comp, 2001, 325(1/2): 276-280.

(责任编辑 刘 舸)