



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103305964 B

(45) 授权公告日 2015.08.12

(21) 申请号 201310254373.7

(22) 申请日 2013.06.24

(73) 专利权人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区 100084-82 信箱

(72) 发明人 林元华 罗屹东 张玉骏 南策

(74) 专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事

务所(普通合伙) 11201

代理人 李志东

(51) Int. Cl.

D01F 9/08(2006.01)

D01F 9/10(2006.01)

D01D 5/00(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1924095 A, 2007.03.07,

WO 2013/033367 A1, 2013.03.07, 全文.

CN 102154621 A, 2011.08.17, 全文.

CN 1563522 A, 2005.01.12, 全文.

US 2011/0151255 A1, 2011.06.23, 全文.

Shaohui Liu 等. Synthesis of Fe-doped NiO nanofibers using electrospinning method and their ferromagnetic properties.《Journal of Magnetism and Magnetic Materials》.2012, 第 324 卷(第 13 期), 2070-2074.

审查员 苏伟

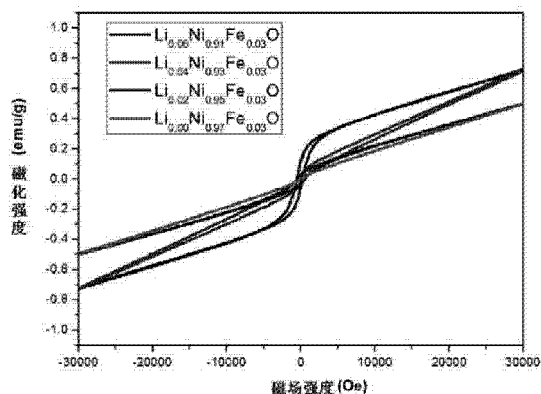
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

NiO 基稀磁半导体纳米纤维及其制备方法

(57) 摘要

本发明提出了 NiO 基稀磁半导体纳米纤维及其制备方法, NiO 基稀磁半导体纳米纤维掺杂有铁和锂。制备 NiO 基稀磁半导体纳米纤维的方法包括:配制前驱体溶液, 利用前驱体溶液进行静电纺丝, 以便得到原丝; 以及将原丝进行烧结处理, 以便得到 NiO 基稀磁半导体纳米纤维; 其中, 前驱体溶液为包含镍元素、铁元素、锂元素和聚乙烯吡咯烷酮的有机溶液。利用该方法可以制备得到一维结构的 NiO 基稀磁半导体纳米纤维, 并且通过掺入铁元素和锂元素可以提高该纳米纤维的室温磁性。



1. 一种制备 NiO 基稀磁半导体纳米纤维的方法,其特征在于,所述 NiO 基稀磁半导体纳米纤维掺杂有铁和锂,所述方法包括:

配制前驱体溶液,利用所述前驱体溶液进行静电纺丝,以便得到原丝;以及

将所述原丝进行烧结处理,以便得到所述 NiO 基稀磁半导体纳米纤维;

其中,所述前驱体溶液包含:

按照摩尔比为 2 ~ 6 :91 ~ 95 :3 的锂元素、镍元素和铁元素;

聚乙烯吡咯烷酮;以及

乙醇。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述镍元素是以选自乙酸镍、草酸镍的至少一种的形式提供的。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述铁元素是以选自硝酸铁、氯化铁的至少一种的形式提供的。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述锂元素是以选自硝酸锂、氯化锂的至少一种的形式提供的。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述聚乙烯吡咯烷酮的相对分子量为 130 万。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述前驱体溶液是通过下列步骤获得的:将镍盐加入到有机溶剂中,并搅拌至完全溶解;以及

向所得到的溶液中依次加入铁盐、锂盐和聚乙烯吡咯烷酮,以便获得所述前驱体溶液。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,采用 13.5kV 的电压和 10 厘米的接受距离进行所述静电纺丝。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述烧结处理包括:

以 3 摄氏度每分钟的升温速度,将所述原丝加热至 290 摄氏度并保温 2 小时;

以 3 摄氏度每分钟的升温速度,将所述原丝加热至 380 摄氏度并保温 2 小时;以及

将所述原丝以每分钟 3 摄氏度的升温速度加热至 630 摄氏度并保温 3 小时。

9. 一种 NiO 基稀磁半导体纳米纤维,其特征在于,通过权利要求 1-8 任一项所述的方法制备得到。

## NiO 基稀磁半导体纳米纤维及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及材料科学领域。具体而言,本发明涉及 NiO 基稀磁半导体纳米纤维及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 在传统的信息工业里,半导体材料往往只利用电子电荷这一自由度来进行工作,而忽视了电子的另一个自由度也就是自旋。实际上,电子的自旋也同样携带了大量的可利用信息。一种有效利用电子自旋特性的手段是通过半导体掺入少量的过渡金属磁性元素,使得在半导体材料可以获得具有一定自旋极化度的电流,这样便可以使得材料的电学性能可以受到磁场的调控。通过这样的方法,我们可以充分地利用电子的两种属性,突破传统电子信息工业的技术瓶颈,设计开发出新型的自旋电子器件。基于上述理念,稀磁半导体(Diluted Magnetic Semiconductors, 简称DMSs),受到了世界范围内极大的关注。另外,由于稀磁半导体可以直接在研究比较成熟的材料体系基础上通过掺入磁性元素的方法获得,具有经济性,实效性。同时,由于在稀磁半导体中存在的由载流子与缺陷之间与磁性元素的局域磁矩存在的很强的自旋交换作用,稀磁半导体往往具有可通过外磁场改变而进行调控的光电性质。

[0003] NiO 是近年来研究较多,具有丰富性能的半导体材料。它是一种处于过渡族金属氧化物,其晶格常数大约是 $4.2\text{\AA}$ ,在奈尔温度以上它具有面心立方型的晶体结构。NiO 不仅被应用于半导体领域,它在电学,光学等领域的应用也被广泛研究,如 NiO 氧敏材料、热敏半导体陶瓷、电致变色材料、紫外探测器等等。NiO 基稀磁半导体的研究近年来也成为了热点,因为过渡金属掺杂的 NiO 是少有的能显示室温铁磁性的稀磁半导体。通过溶胶凝胶法、磁控溅射法、脉冲激光沉积(PLD)法、分子束外延(MBE)法等手段人们对 NiO 稀磁半导体薄膜展开了各种深入广泛的研究。

[0004] 与多维纳米材料不同,一维纳米材料由于其低对称性的结构而使得它具有特殊的体系能量和电子能级分布。众多的研究表明一维材料具有带隙依赖于纳米线直径、电子态密度较高、高比表面积等特殊性质。一维纳米材料这种奇特的性质,使得其在磁学,电学,光学,等方面具有潜在的运用价值。然而,有关 NiO 稀磁半导体一维结构的研究报道尚少。

### 发明内容

[0005] 本发明旨在至少在一定程度上解决上述技术问题之一。为此,本发明的一个目的在于提出一种 NiO 基稀磁半导体纳米纤维及其制备方法,利用该方法可以制备得到一维结构的 NiO 基稀磁半导体纳米纤维,并且通过掺入铁元素和锂元素可以提高该纳米纤维的室温磁性。

[0006] 在本发明的一个方面,提出了一种制备 NiO 基稀磁半导体纳米纤维的方法,所述 NiO 基稀磁半导体纳米纤维掺杂有铁和锂,该制备 NiO 基稀磁半导体纳米纤维的方法包括:配制前驱体溶液,利用所述前驱体溶液进行静电纺丝,以便得到原丝;以及将所述原丝进行

烧结处理,以便得到所述 NiO 基稀磁半导体纳米纤维;其中,所述前驱体溶液为包含镍元素、铁元素、锂元素和聚乙烯吡咯烷酮的有机溶液。

[0007] 由此利用上述方法可以制备得到一维结构的并且参入铁和锂的 NiO 基稀磁半导体纳米纤维,通过上述方法制备得到的 NiO 基稀磁半导体纳米纤维中由于参入了铁和锂,因此引入了空穴,从而可以增加 NiO 基稀磁半导体纳米纤维的磁性。

[0008] 另外,根据本发明上述实施例的制备 NiO 基稀磁半导体纳米纤维的方法还可以具有如下附加的技术特征:

[0009] 根据本发明的实施例,所述前驱体溶液包含:按照摩尔比为 2~6:91~95:3 的锂元素、镍元素和铁元素;聚乙烯吡咯烷酮;以及乙醇。由此可以利用具有上述组分的前驱体溶液制备得到一维结构的 NiO 基稀磁半导体纳米纤维,以便进一步提高该纤维的磁性。

[0010] 根据本发明的实施例,所述镍元素是以选自乙酸镍、草酸镍的至少一种的形式提供的。由此选用乙酸镍可以为有效地为 NiO 基稀磁半导体纳米纤维提供镍元素。

[0011] 根据本发明的实施例,所述铁元素是以选自硝酸铁、氯化铁的至少一种的形式提供的。由此使得提供的铁元素容易掺入到制备的 NiO 基稀磁半导体纳米纤维中,以便提高该纤维的磁性。

[0012] 根据本发明的实施例,所述锂元素是以选自硝酸锂、氯化锂的至少一种的形式提供的。由此使得提供的锂元素容易掺入到制备的 NiO 基稀磁半导体纳米纤维中,从而引入空穴,以便提高该纤维的磁性。

[0013] 根据本发明的实施例,所述聚乙烯吡咯烷酮的相对分子量为 130 万。由此可以便于制备得到一维结构的 NiO 基稀磁半导体纳米纤维。

[0014] 根据本发明的实施例,所述前驱体溶液是通过下列步骤获得的:将镍盐加入到有机溶剂中,并搅拌至完全溶解;以及向所得到的溶液中依次加入铁盐、锂盐和聚乙烯吡咯烷酮,以便获得所述前驱体溶液。由此利用该方法可以制备得到一定粘度的前驱体溶液,使得各组分之间相互混溶,便于进一步利用该前驱体溶液进行静电纺丝。

[0015] 根据本发明的实施例,采用 13.5kV 的电压和 10 厘米的接受距离进行所述静电纺丝。由此采用该条件下的静电纺丝工艺可以有效制备得到一维结构的 NiO 基稀磁半导体纳米纤维。

[0016] 根据本发明的实施例,所述烧结处理包括:以 3 摄氏度每分钟的升温速度,将所述原丝加热至 290 摄氏度并保温 2 小时;以 3 摄氏度每分钟的升温速度,将所述原丝加热至 380 摄氏度并保温 2 小时;以及将原丝以每分钟 3 摄氏度的升温速度加热至 630 摄氏度并保温 3 小时。由此在该条件下可以使得有机物充分挥发, NiO 得到充分结晶,以便制备得到 NiO 基稀磁半导体纳米纤维。

[0017] 在本发明的另一方面,本发明提出了一种 NiO 基稀磁半导体纳米纤维,该 NiO 基稀磁半导体纳米纤维可以通过上述制备 NiO 基稀磁半导体纳米纤维的方法制备得到一维结构的 NiO 基稀磁半导体纳米纤维。

[0018] 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本发明的实践了解到。

## 附图说明

[0019] 本发明的上述和 / 或附加的方面和优点从结合下面附图对实施例的描述中将变得明显和容易理解, 其中:

[0020] 图 1 显示了本发明的一个实施例的 NiO 基稀磁半导体纳米纤维的 XRD 图谱;

[0021] 图 2 显示了本发明的一个实施例的 NiO 基稀磁半导体纳米纤维的室温 M-H 曲线;

[0022] 图 3 显示了本发明的另一个实施例的 NiO 基稀磁半导体纳米纤维的室温 M-H 曲线;

[0023] 图 4 显示了本发明的再一个实施例的 NiO 基稀磁半导体纳米纤维的室温 M-H 曲线;

[0024] 图 5 显示了本发明一个对比例的 NiO 基稀磁半导体纳米纤维的室温 M-H 曲线;

[0025] 图 6 显示了本发明的多个实施例的 NiO 基稀磁半导体纳米纤维的室温 M-H 曲线。

### 具体实施方式

[0026] 下面详细描述本发明的实施例, 所述实施例的示例在附图中示出, 其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的, 旨在用于解释本发明, 而不能理解为对本发明的限制。

[0027] 与多维纳米材料不同, 一维纳米材料由于其低对称性的结构而使得它具有特殊的体系能量和电子能级分布。众多的研究表明一维材料具有带隙依赖于纳米线直径、电子态密度较高、高比表面积等特殊性质。一维纳米材料这种奇特的性质, 使得其在磁学, 电学, 光学, 等方面具有潜在的运用价值。在众多制备一维纳米材料的方法中, 静电纺丝技术是最近新出现的一种非常优异的制备纳米纤维的技术, 获得了世界范围内众多学者和企业的大量关注和研究。但是至今还没有报道有研究通过静电纺丝方法制备 Li、Fe 共掺杂的 NiO 基稀磁半导体纳米纤维。

[0028] 在本发明的另一方面, 本发明提出了一种制备 NiO 基稀磁半导体纳米纤维的方法。根据本发明的具体实施例, 上述 NiO 基稀磁半导体纳米纤维掺杂有铁和锂。

[0029] 该制备 NiO 基稀磁半导体纳米纤维的方法包括: 配制前驱体溶液, 利用前驱体溶液进行静电纺丝, 以便得到原丝。根据本发明的具体实施例, 上述前驱体溶液并不受特别限制, 根据本发明的具体示例, 前驱体溶液可以为包含镍元素、铁元素、锂元素和聚乙烯吡咯烷酮的有机溶液。由此可以将铁元素、锂元素参入到 NiO 基稀磁半导体纳米纤维中。根据本发明的具体示例, 通常的半导体材料只利用电子电荷这一自由度来进行工作, 而忽视了电子的另一个自由度也就是自旋。实际上, 电子的自旋也同样携带了大量的可利用信息。一种有效利用电子自旋特性的手段是通过对半导体掺入少量的过渡金属磁性元素, 使得在半导体材料可以获得具有一定自旋极化度的电流, 这样便可以使得材料的电学性能可以受到磁场的调控。

[0030] 然而向半导体纳米纤维中参入过渡金属具有一定难度, 为了解决上述技术难题, 根据本发明的实施例, 以加入乙酸镍、草酸镍的至少一种的形式提供镍元素, 由此选用乙酸镍可以为有效地为 NiO 基稀磁半导体纳米纤维提供镍元素; 以加入硝酸铁、氯化铁的至少一种的形式提供铁元素, 由此使得提供的铁元素容易掺入到制备的 NiO 基稀磁半导体纳米纤维中, 以便提高该纤维的磁性; 以硝酸锂、氯化锂的至少一种的形式提供锂元素, 由此使得提供的锂元素容易掺入到制备的 NiO 基稀磁半导体纳米纤维中, 从而引入空穴, 以便

提高该纤维的磁性。并且根据本发明的具体实施例,前驱体溶液中还包括相对分子量为130万的聚乙烯吡咯烷酮。由此可以便于制备得到一维结构并掺入铁和锂的NiO基稀磁半导体纳米纤维。

[0031] 根据本发明的一个实施例,上述前驱体溶液可以通过下列方法制备获得:将镍盐加入到有机溶剂中,并搅拌至完全溶解;以及向所得到的溶液中依次加入铁盐、锂盐和聚乙烯吡咯烷酮,并对其进行充分搅拌,以便获得前驱体溶液。由此利用该方法可以使得个组分之间相互混溶,制备得到一定粘度的前驱体溶液,便于进一步利用该前驱体溶液进行静电纺丝,并且利用该前驱体溶液可以制备得到一维结构的NiO基稀磁半导体纳米纤维。

[0032] 根据本发明的一个实施例,NiO基稀磁半导体纳米纤维可以通过静电纺丝方法制备得到,根据本发明的具体实施例,可以控制静电纺丝的电压为13.5kV,接受距离为10厘米的条件进行纺丝,由此在该条件下对其进行纺丝可以制备获得一维结构的并掺有铁和锂的NiO基稀磁半导体纳米纤维的原丝。

[0033] 根据本发明的具体实施例,根据上述方法制备得到原丝。进一步地,根据本发明的具体实施例,将上述制备的原丝进行烧结处理以便获得NiO基稀磁半导体纳米纤维,根据本发明的一些示例,上述烧结处理并不受特别限制,根据本发明的具体示例,可以以3摄氏度每分钟的升温速度,将所述原丝加热至290摄氏度并保温2小时;以3摄氏度每分钟的升温速度,将所述原丝加热至380摄氏度并保温2小时;以及将所述原丝以每分钟3摄氏度的升温速度加热至630摄氏度并保温3小时,最后让其自由冷却降至室温。由此在该烧结条件下可以使得有机物充分挥发,NiO得到充分结晶,以便制备得到NiO基稀磁半导体纳米纤维。

[0034] 由此利用上述方法可以制备得到一维结构的并且掺入铁和锂的NiO基稀磁半导体纳米纤维,通过上述方法制备得到的NiO基稀磁半导体纳米纤维中由于掺入了铁和锂,因此引入了空穴,从而可以增加NiO基稀磁半导体纳米纤维的磁性。

[0035] 在本发明的另一方面,本发明提出了一种NiO基稀磁半导体纳米纤维,该NiO基稀磁半导体纳米纤维可以通过上述制备NiO基稀磁半导体纳米纤维的方法制备得到,根据本发明的具体实施例,该NiO基稀磁半导体纳米纤维为一维结构,并且掺有铁和锂使得该纳米纤维的室温磁性得到提高。

[0036] 根据本发明的具体实施例,该NiO基稀磁半导体纳米纤维掺有铁和锂,并且该纤维随着锂元素含量的增多,空穴增多,由此加强了铁元素的交换作用,增强了纤维的磁性。根据本发明的具体实施例,本发明的NiO基稀磁半导体纳米纤维可以根据各组分的含量表述为: $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.97-x}\text{Fe}_{0.03}\text{O}$ ,由此建立锂和镍的关系,根据本发明的具体示例,锂的含量可以在范围掺杂Li量从0~6重量%,在该范围内,随着锂含量的增多,其NiO基稀磁半导体纳米纤维的磁性越强。

[0037] 根据本发明上述实施例制备NiO基稀磁半导体纳米纤维的方法还具有下列优点:

[0038] 一维纳米线和零维纳米材料来比较,它可以实现纳米尺度的信息传递。而若和二维结构材料来比较,它往往能够展现更为显著的量子效应。另外由于纳米线具有明显的形状各异的特性,这使得其能够在轴向上获得比较高的矫顽力和剩磁。我们通过静电纺丝方法,获得了稀磁半导体纳米纤维。传统的稀磁材料往往自旋和载流子是同时引入,难以实现注入和调控。而本发明通过静电纺丝高效廉价地制备出的NiO基一维稀磁材料,由于Li的

掺杂引入载流子实现了自旋和电荷的分别注入,可以通过控制载流子浓度对纤维磁性进行调控。这为可控稀磁纳米材料的工业化制备提供了一种可能。

[0039] 下面参考具体实施例,对本发明进行描述,需要说明的是,这些实施例仅仅是描述性的,而不以任何方式限制本发明。

[0040] 实施例 1

[0041] 原料:分析纯的乙酸镍 ( $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、乙醇、硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸锂 ( $\text{LiNO}_3$ )、相对分子质量为 130 万的聚乙烯吡咯烷酮(PVP);

[0042] 制备前驱体溶液:称取 0.450g 乙酸镍 ( $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、0.023g 硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、0.002g 硝酸锂 ( $\text{LiNO}_3$ )。将乙酸镍 ( $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ),加入到乙醇中,搅拌约半个小时至完全溶解,溶液呈浅绿色。再依次加入硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸锂 ( $\text{LiNO}_3$ )、聚乙烯吡咯烷酮(PVP),搅拌 10h,得到均匀粘稠的前驱体溶液,前驱体溶液中镍元素、铁元素、锂元素的摩尔比为 95 :3 :2。

[0043] 静电纺丝:将制得的前驱体溶液装入 10ml 的针管,采用 7 号注射针头(针尖磨平),纺丝电压 13.5kV,接受距离 10cm。经过 6 ~ 8h (0.2mol/L)或 3 ~ 4h (0.3mol/L)的收集,获得原丝。然后将原丝取下进行烧结,除去有机物,获得 Fe、Li 共掺 NiO 基纳米纤维。烧结流程如下:以 3 摄氏度 /min 的升温速度将原丝温度升至 290 摄氏度保温 2 个小时,再以同样的升温速度将温度升至 380 摄氏度保温 2 个小时,这样使得纤维中的有机物充分挥发。然后升温到 630 摄氏度并在 630 摄氏度保温 3 个小时让 NiO 充分结晶,最后使其自由冷却降至室温。

[0044] 通过上述方法,可以获得 NiO 基纳米纤维。该纤维可以表述为  $\text{Li}_{0.02}\text{Ni}_{0.95}\text{Fe}_{0.03}\text{O}$ ,对该实施例方法制备得到的 NiO 基稀磁半导体纳米纤维进行 X 射线衍射分析 (XRD) 测试,测试结果见图 1,并对该 NiO 基稀磁半导体纳米纤维的室温铁磁性进行检测,结果见图 2。

[0045] 实施例 2

[0046] 原料:分析纯的乙酸镍 ( $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、乙醇、硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸锂 ( $\text{LiNO}_3$ )、相对分子质量为 130 万的聚乙烯吡咯烷酮(PVP);

[0047] 制备前驱体溶液:称取 0.45g 乙酸镍 ( $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、0.024g 硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、0.05g 硝酸锂 ( $\text{LiNO}_3$ )。将乙酸镍 ( $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ),加入到乙醇中,搅拌约半个小时至完全溶解,溶液呈浅绿色。再依次加入硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸锂 ( $\text{LiNO}_3$ )、聚乙烯吡咯烷酮(PVP),搅拌 10h,得到均匀粘稠的前驱体溶液,前驱体溶液中镍元素、铁元素、锂元素的摩尔比为 93 :3 :4。

[0048] 静电纺丝:该步骤的方法与实施例 1 中的方法相同。

[0049] 通过上述方法,可以获得 NiO 基纳米纤维。该纤维可以表述为  $\text{Li}_{0.04}\text{Ni}_{0.93}\text{Fe}_{0.03}\text{O}$ ,对该实施例方法制备得到的 NiO 基稀磁半导体纳米纤维进行 X 射线衍射分析 (XRD) 测试,测试结果见图 1,并对该 NiO 基稀磁半导体纳米纤维的室温铁磁性进行检测,结果见图 3。

[0050] 实施例 3

[0051] 原料:分析纯的乙酸镍 ( $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、乙醇、硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸锂 ( $\text{LiNO}_3$ )、相对分子质量为 130 万的聚乙烯吡咯烷酮(PVP);

[0052] 制备前驱体溶液:称取 0.45g 乙酸镍 ( $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、0.024g 硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、0.008g 硝酸锂 ( $\text{LiNO}_3$ )。将乙酸镍 ( $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ),加入到乙醇中,搅

拌约半个小时至完全溶解,溶液呈浅绿色。再依次加入硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸锂 ( $\text{LiNO}_3$ )、聚乙烯吡咯烷酮(PVP),搅拌 10h,得到均匀粘稠的前驱体溶液,前驱体溶液中镍元素、铁元素、锂元素的摩尔比为 91 :3 :6。

[0053] 静电纺丝 :该步骤的方法与实施例 1 中的方法相同。

[0054] 通过上述方法,可以获得 NiO 基纳米纤维,该纤维可以表述为  $\text{Li}_{0.06}\text{Ni}_{0.91}\text{Fe}_{0.03}\text{O}$ ,对该实施例方法制备得到的 NiO 基稀磁半导体纳米纤维进行 X 射线衍射分析 (XRD) 测试,测试结果见图 1,并对该 NiO 基稀磁半导体纳米纤维的室温铁磁性进行检测,结果见图 4。

[0055] 对比例 1

[0056] 原料 :分析纯的乙酸镍 ( $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、乙醇、硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、相对分子质量为 130 万的聚乙烯吡咯烷酮(PVP) ;

[0057] 制备前驱体溶液 :称取 0.45g 乙酸镍 ( $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、0.023g 硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )。将乙酸镍 ( $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ),加入到乙醇中,搅拌约半个小时至完全溶解,溶液呈浅绿色。再依次加入硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、聚乙烯吡咯烷酮(PVP),搅拌 10h,得到均匀粘稠的前驱体溶液,前驱体溶液中镍元素、铁元素、锂元素的摩尔比为 97 :3 :0。

[0058] 静电纺丝 :该步骤的方法与实施例 1 中的方法相同。

[0059] 通过上述方法,可以获得 NiO 基纳米纤维。该纤维可以表述为  $\text{Li}_{0.06}\text{Ni}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}$ ,对该实施例方法制备得到的 NiO 基稀磁半导体纳米纤维进行 X 射线衍射分析 (XRD) 测试,测试结果见图 1,并对该 NiO 基稀磁半导体纳米纤维的室温铁磁性进行检测,结果见图 5。

[0060] 结论 :

[0061] 如图 1 所示,通过上述实施例 1-3 以及对比例 1 中方法制备的 NiO 基稀磁半导体纳米纤维均形成了面心立方型的 NiO,未发现其他杂相。

[0062] 如图 2、3、4、5、6 所示,采用上述实施例 1-3 以及对比例 1 中方法制备的 NiO 基稀磁半导体纳米纤维均具有一定的室温铁磁性,并且随着 NiO 基稀磁半导体纳米纤维中锂含量的增多,其磁性也随之增大。具体为对比例 1 中的锂含量为零时,其室温磁性约为 0.6emu/g,当锂含量增加至 0.06 重量 % 时(实施例 3),其室温磁性增大到约 0.9emu/g。由此根据本发明实施例方法制备得到 NiO 基稀磁半导体纳米纤维,能够将铁和锂元素掺入进去,并且发现锂含量的增多,使得空穴增多,加强了铁元素的交换作用,纤维的室温磁性明显增强。锂增多对空穴的影响原理 :这是因为在 NiO 中掺入 Li 元素后,由于 Li 元素的离子半径 ( $0.68\text{\AA}$ ) 与 Ni 元素的离子半径 ( $0.69\text{\AA}$ ) 接近,  $\text{Li}^+$  在晶格中取代  $\text{Ni}^{2+}$  的位置,这样就在 NiO 的晶格中引入了一个空穴,随着纤维中 Li 含量的增加,空穴载流子浓度自然增加。

[0063] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

[0064] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例,可以理解的是,上述实施例是示例性的,不能理解为对本发明的限制,本领域的普通技术人员在不脱离本发明的原理和宗旨的情况下在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。



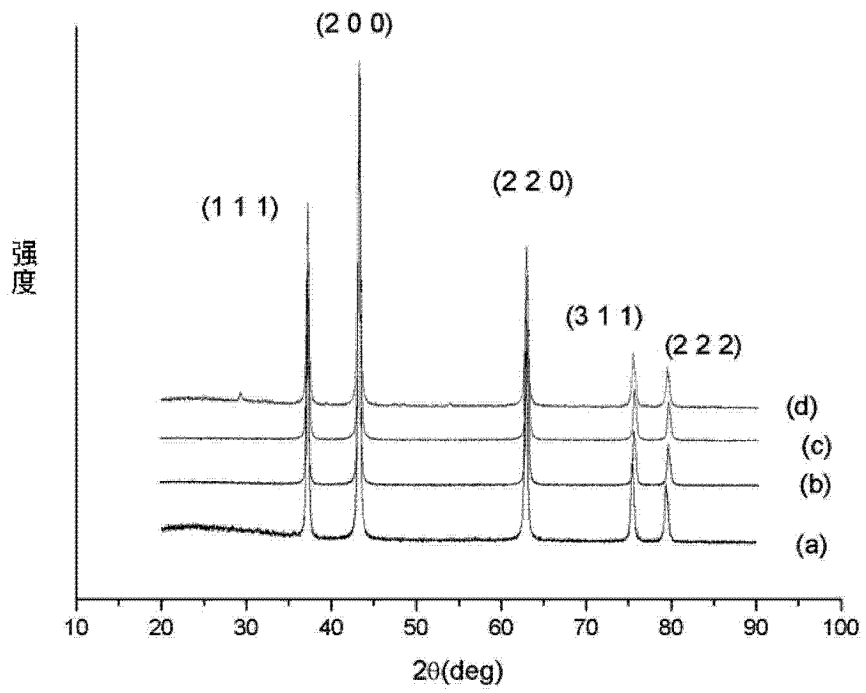


图 1

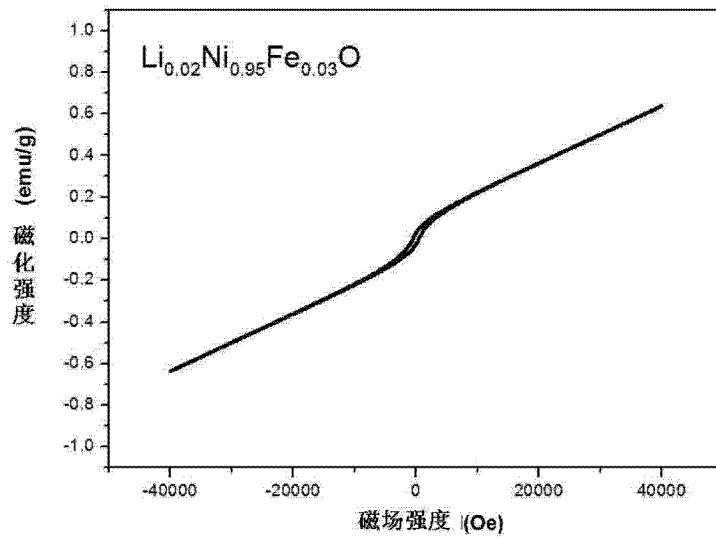


图 2

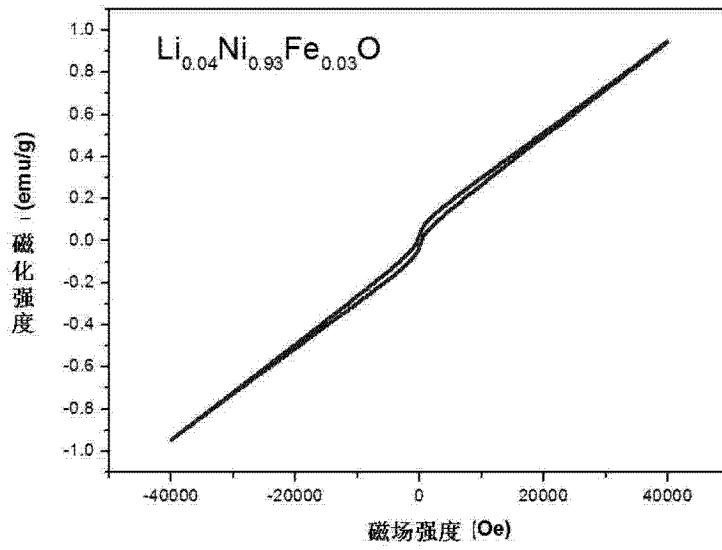


图 3

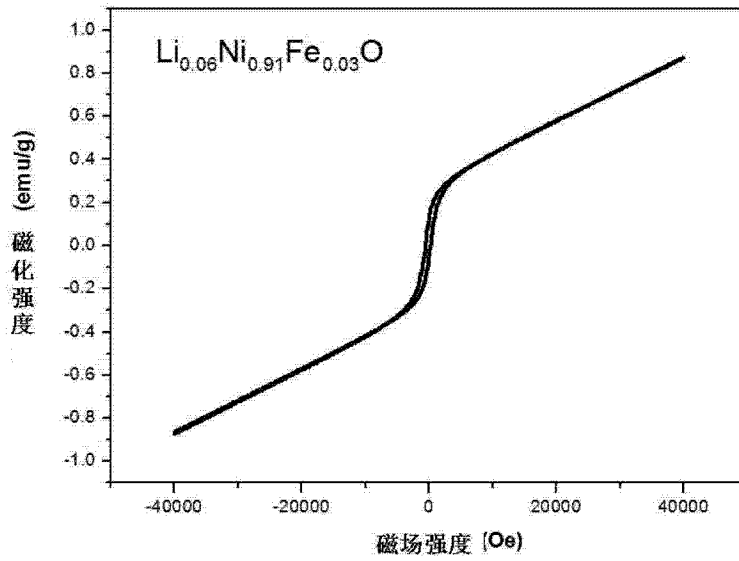


图 4

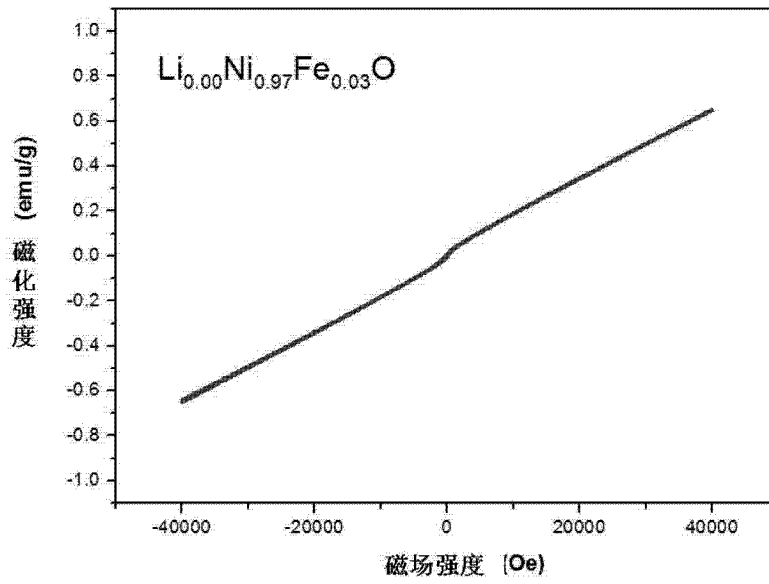


图 5

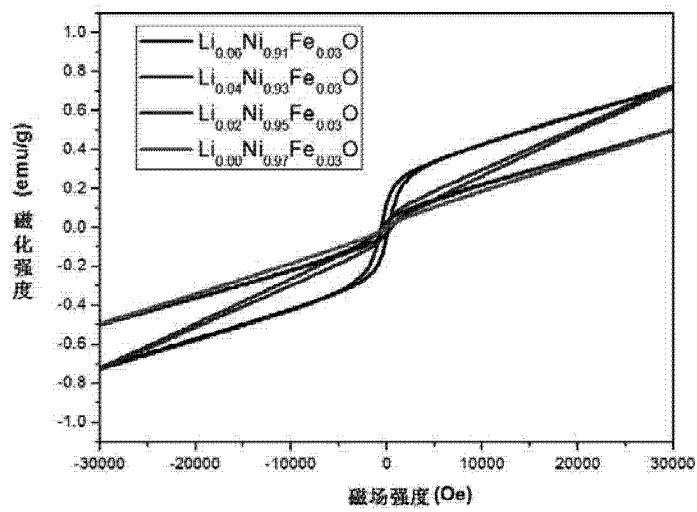


图 6