

# 用鸡蛋蛋清作络合剂制备 $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 尖晶石铁氧体的方法\*

侯相钰,冯 静,李 露,亓淑艳,张密林

(哈尔滨工程大学超轻材料与表面技术教育部重点实验室,哈尔滨 150001)

**摘要** 介绍了一种以新鲜蛋清蛋白为络合剂,用溶胶-凝胶法制备  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  尖晶石铁氧体的新方法,并探索最佳合成条件。研究发现此法反应条件温和且性能较好,最低可以在  $450^\circ\text{C}$  下制成单相  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  尖晶石铁氧体,最佳制备条件为  $500^\circ\text{C}$  烧结 5h 并淬火。最佳条件下制备的铁氧体结晶度好,粒度均匀且粒径大小在 15nm 左右,室温下具有较高的比饱和磁化强度和矫顽力,分别为  $54.07\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$  和 338Oe,剩磁比  $M_r/M_s = 0.273$ 。

**关键词** 蛋清 尖晶石铁氧体 制备 工艺条件

## Synthesis of $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ Spinel Ferrite by A New Route Using Egg White as Complex

HOU Xiangyu, FENG Jing, LI Lu, QI Shuyan, ZHANG Milin

(Key Laboratory of Superlight Materials & Surface Technology of Ministry of Education, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

**Abstract** The single phase  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite is synthesized by a simple, environmentally friendly and cost-effective route, which uses  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  and fresh egg white in an aqueous medium. The synthesis conditions are investigated. The lowest synthesis temperature of single-phase  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite is  $450^\circ\text{C}$ , and the best preparation conditions are being sintered at  $500^\circ\text{C}/5\text{h}$  then quenched in ice-water mixture. The XRD, SEM, Vibrating Sample Magnetometer (VSM) and infrared analysis show that the samples prepared at the best preparation condition are good crystalline with the particle size of 15nm. The saturation magnetization is  $54.07\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$ , the coercivity is 338Oe, and the remanence ratio is  $M_r/M_s=0.273$  at room temperature.

**Key words** egg white, spinel ferrite, synthesis, process conditions

锰基铁氧体是软磁铁氧体的典型代表,是目前应用广、数量大、品种多、产值高的一种铁氧体材料,主要应用于各种电感器元件,如滤波器磁芯、变压器磁芯及磁带录音和录像磁头等的记录磁头的磁芯及医学等领域<sup>[1-3]</sup>。但传统的合成工艺都存在着不同程度的局限性,为克服这些缺点国内外进行了各种尝试,探索出许多新的合成方法<sup>[4-6]</sup>,如 Martirosyan<sup>[7]</sup>用碳燃烧法简化了制备过程,S. A. Morrison<sup>[8]</sup>添加了反胶束来改善制备过程,D. Caruntu<sup>[9]</sup>、D. Sen<sup>[10]</sup>、Donald M<sup>[11]</sup>等改变反应介质,探索了非水溶剂制备法。

蛋清蛋白可以用于调整材料大块颗粒和多孔陶瓷的胶束,并对研究利用简单方法合成纳米氧化物有着重要的作用<sup>[12]</sup>。如今利用它的凝胶剂作用和扑捉剂作用已成功地制成多种纳米氧化物<sup>[13-15]</sup>。在此基础上本文介绍了一种简单的制备锰基尖晶石铁氧体的新方法——采用鸡蛋蛋清作为金属离子的配合物,结合溶胶-凝胶法在较低的温度下合成比饱和磁化强度较大、结晶度较好、纯度较高的锰基尖晶石铁氧体。

## 1 实验

量取新鲜鸡蛋蛋清 60mL 和蒸馏水 30mL,在室温下磁力搅

拌约 30min 使之混合均匀;按尖晶石铁氧体  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  的化学计量比称取  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液,混合均匀后边搅拌边缓慢加入蛋清水溶液中,此时样品立即变成类似于豆腐脑的粘稠物质;在室温下强烈搅拌 2h,此时样品则由粘稠逐渐变稀,最终成为黄棕色微乳状溶液;将搅拌得到的均匀溶液放入  $80^\circ\text{C}$  水浴锅中加热蒸干,样品变为红棕色粉末;将粉末在  $400\sim 800^\circ\text{C}$  下焙烧 3~7h,并用冰水混合物淬火;经洗涤后,在  $100^\circ\text{C}$  鼓风烘干箱中烘干即得  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  样品。

利用 XRD 测定样品的晶体结构,仪器型号:日本理学 TTR-III, TARGET:  $\text{CuK}\alpha$ , 波长:  $0.15418\text{nm}$ , 扫描速度:  $10^\circ/\text{min}$ , 步进角度:  $0.01^\circ$ , 扫描范围:  $10\sim 80^\circ$ 。利用振动样品磁强计测量样品的居里温度,仪器型号: JDM-14D, 最大磁场: 2T。利用扫描电子显微镜观测样品的形貌,仪器型号:日本 S-4800 冷场发射电子显微镜。

## 2 结果与讨论

### 2.1 最佳合成条件下样品的性质

#### 2.1.1 样品的外形与结构

图 1 为最佳合成条件下样品的 XRD 谱图和扫描电镜

\* 黑龙江省自然科学基金(B2007-08);中国博士后基金(LRB05-201);哈尔滨工程大学基础研究基金(HEUFT05019);教育部博士学科点新教师专项基金(20070217060)

侯相钰:女,1982年生,硕士生,主要从事磁性材料的研究 E-mail:houxiangyao20652@hrbeu.edu.cn 冯静:通讯联系人 Tel: 0435-82569890 E-mail:fengjing@hrbeu.edu.cn

(SEM)图。从图 1(a)可以看出,用蛋清作络合剂得到的样品的 XRD 谱图与 JCPDS38-0430( $MnFe_2O_4$ ) 标准谱图一一对应,说明在此条件下已形成单相的尖晶石铁氧体。由扫描电镜(图 1(b))可以看出,用此方法制备的样品呈现均匀的颗粒状,粒径在 15nm 左右且分散性较好,与利用 Scherrer 公式对(311)晶面计算得到平均粒径 17.43nm 基本一致。

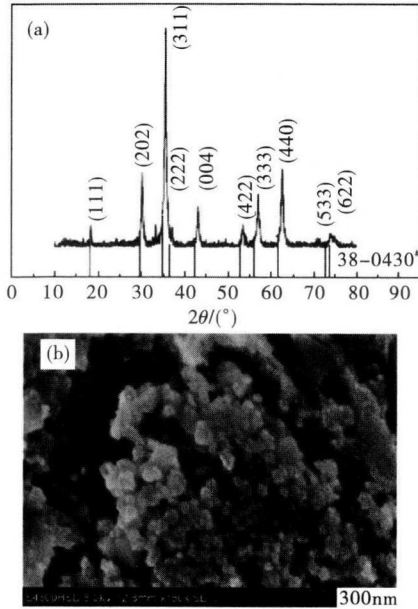


图 1 最佳合成条件下样品的 XRD(a)和扫描电镜(SEM)图(b)  
Fig. 1 Powder XRD patterns(a) and SEM images(b) at the best preparation condition

### 2.1.2 样品的磁性和 FT-IR 分析

图 2 为最佳合成条件下样品的室温磁滞回线和红外分析图。

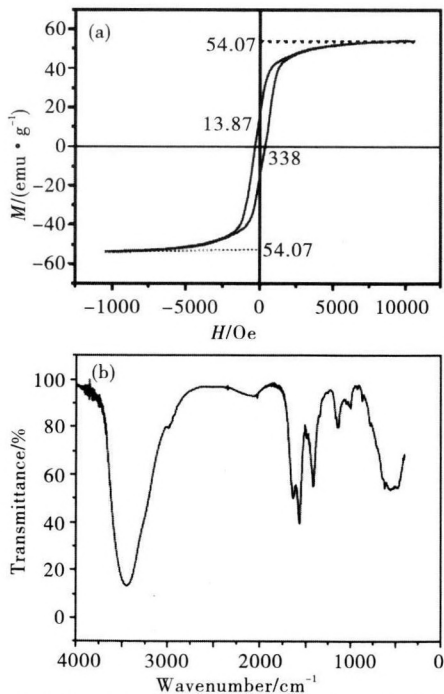


图 2 最佳合成条件下样品的室温磁滞回线(a)和红外分析图(b)  
Fig. 2 Magnetic hysteresis loop(a) and FT-IR spectrum(b) at the best preparation condition

由图 2(a)可知,磁滞回线具有较好的对称性,比饱和磁化强度为  $54.07 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ , 剩余磁感应强度为  $13.87 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $M_r/M_s=0.273$ ), 矫顽力为 338Oe。由红外分析图(图 2(b))可以看到在  $3448 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1500 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ 、 $400 \sim 556 \text{ cm}^{-1}$  等处出现较强的透射峰,经分析可知  $3448 \text{ cm}^{-1}$  和  $1500 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$  对应于  $H_2O$  中的-OH 伸缩振动、变形振动及转动振动<sup>[4]</sup>,  $400 \sim 556 \text{ cm}^{-1}$  对应于  $MnFe_2O_4$  的四面体和八面体中的  $Fe^{3+}-O^{2-}$  伸缩振动峰<sup>[16,17]</sup>。这说明此时样品中只有  $MnFe_2O_4$  和部分水,而蛋清中的有机物已经不存在。

## 2.2 最佳制备条件探索

为得到高纯度尖晶石铁氧体,探索最佳工艺条件,本文对煅烧过程的温度和时间进行了分析讨论,并研究了冷却速度对样品的影响。

### 2.2.1 反应温度的确定

图 3 是在不同温度下烧结 3h 样品的 XRD 及室温磁滞回线对比图。

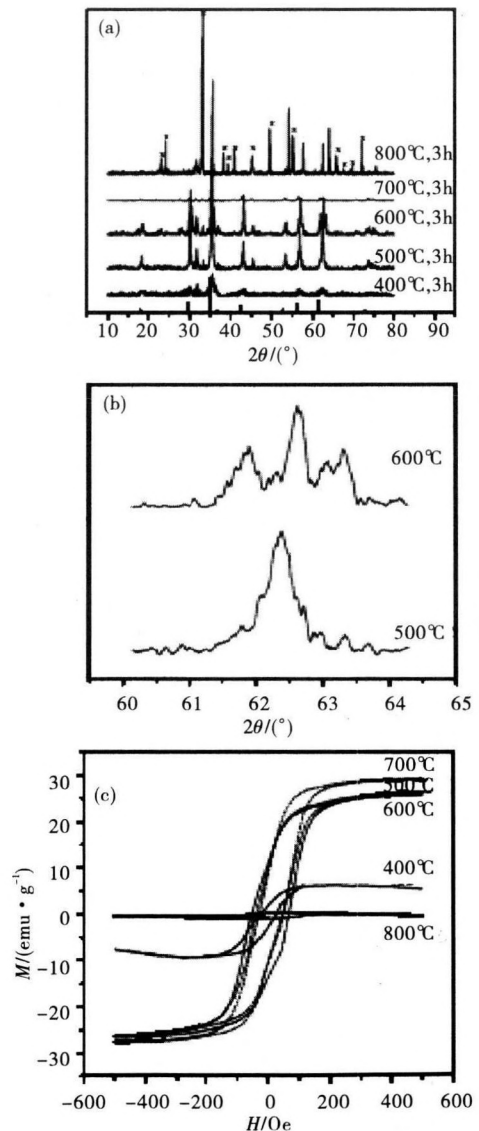


图 3 不同温度下烧结 3h 样品的 XRD 及至温磁滞回线对比图  
Fig. 3 Powder XRD patterns and magnetic hysteresis loop when calcined 3h between  $400 \sim 800^\circ\text{C}$

从图 3(a)可以看出,400℃对应的 XRD 曲线峰的强度很小,衍射峰明显变宽。这可能是由于烧结温度过低,反应没有进行完全,产物的结晶度不好。而 500℃和 600℃对应的 XRD 曲线均与 JCPDS38-0430# ( $MnFe_2O_4$ ) 标准谱图相符合,说明 500℃和 600℃下均生成了单一晶相的  $MnFe_2O_4$ 。500℃与 600℃条件下的 XRD 对比(如图 3(b)),发现 600℃对应的曲线在 62.7°发生了分裂,这可能是因为此时(404)晶面与(440)晶面发生了错位现象,晶格发生了畸变,导致晶体结构变化,对称性变差。在 700℃条件下,样品的 XRD 曲线几乎接近一条平滑的直线,在 800℃的条件下,XRD 曲线出现了很多杂相峰(图中标 \* 处),经分析这些峰与  $Fe_2O_3$  对应,可能是因为在有氧的条件下,温度过高使产物( $MnFe_2O_4$ )又发生了部分分解<sup>[18]</sup>,产生了  $Fe_2O_3$ 。从图 3(c)可以看出,400℃烧结条件下制得的样品的磁滞回线比较平缓,饱和磁化强度很小,可能与晶体的结晶度差及大量杂质的出现有关,出现杂质会导致材料内部的磁化方向难以达到有序化,影响了磁畴分布,降低了磁矩;在 500℃、600℃、700℃条件下制得的样品磁性比较接近,它们的比饱和磁化强度都在  $25\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$  左右,700℃时最高为  $29.2\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。结合 XRD 数据的分析,我们知道 700℃烧结条件下虽然磁性比较好,但结晶度和纯度都很差;而在 800℃条件下,磁滞回线几乎接近于直线,这可能是除了与晶体结构发生畸变,影响双交换作用有关外,还与在高温下分子的热运动过于激烈,使磁化方向有序化变得更为困难有关。500℃与 600℃烧结的样品相比较,500℃时比饱和磁化强度略高一点,但整体磁性相差不大。

经过以上的分析我们可以得出:以鸡蛋蛋清为络合剂制备  $MnFe_2O_4$  的过程中,烧结温度直接影响产物的形成,温度过高或过低都不利于制备单相的  $MnFe_2O_4$  晶体,这一点在 Hsuan-Fu Yu<sup>[19]</sup>用冻干火焰燃烧法制备  $MnFe_2O_4$  中也得到了印证。从本文分析结果可知 500℃烧结温度下制备的样品,晶体结晶度和纯度都是最好的,磁性相对也较好。

### 2.2.2 反应时间的确定

图 4 是 500℃不同烧结时间样品的 XRD 和室温磁滞回线对比分析图。从图 4(a)中看出随着烧结时间的延长,峰强随之增强且峰形变窄,说明样品的结晶度和晶粒随焙烧时间的延长而逐渐变大;且 3 个时间下制得的样品在 32°附近均有较弱的杂相( $Fe_2O_3$ )峰出现,同时当时间为 7h 时  $MnFe_2O_4$  的特征峰在 50°和 25°附近出现了新的杂相峰,而且 30~35°间对应  $Fe_2O_3$  的特征峰增强了,同时(422)晶面对应的 53°和(440)、(404)晶面对应的 62.7°附近发生了分裂,说明烧结 7h 不但使杂质的含量增多了,晶体的结构也发生了畸变。

表 1 500℃不同烧结时间下的磁性

Table 1 Magnetism at 500℃ in different calcined time			
烧结时间	3h	5h	7h
比饱和磁化强度 $M_s/(\text{emu/g})$	25.83	50.9	49.62
剩磁 $M_r/(\text{emu/g})$	9.01	13.87	18.88
矫顽力 $H_c/Oe$	455	338	552

从图 4(b)和表 1 可以看出,5h 和 7h 的最大比饱和磁化强度都在  $50\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$  左右,说明当时间达到 5h 以后再延长烧结时间对改善样品比饱和磁化强度没有太大的帮助,但相对于烧结 3h 的样品,5h 和 7h 下的比饱和磁化强度明显要大很多,而矫顽力在焙烧 5h 的条件下出现最小值。从以上分析我们可以

得出:在 500℃的烧结温度下,采用 5h 的烧结时间制备的样品性能最好,而且在 5h 的条件下,最低可以在 450℃合成纯度和结晶度较好的尖晶石铁氧体  $MnFe_2O_4$ 。

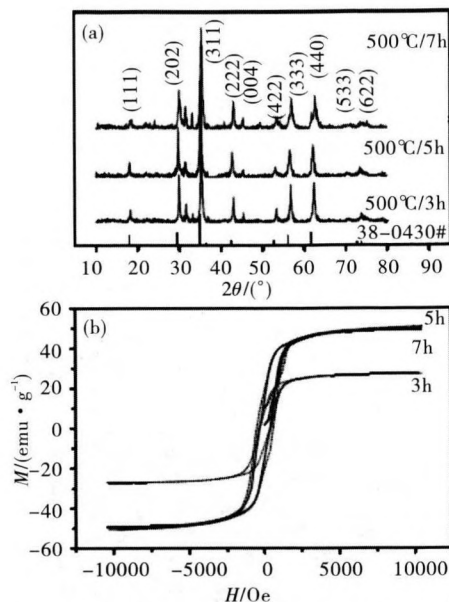


图 4 500℃不同烧结时间样品的 XRD(a)及室温磁滞回线(b)对比图

Fig. 4 Comparative XRD patterns(a) and comparative magnetic hysteresis loop(b) at 500℃ in different calcined time

### 2.2.3 冷却速度对样品纯度的影响

锰铁氧体在高温煅烧缓慢降温过程容易发生复杂的氧化分解反应产生杂质<sup>[18]</sup>,而且铁氧体在生成过程中大都为氧化反应,仍可在空气中烧结,只需在降温过程加以处理即可有效控制杂质的产生。

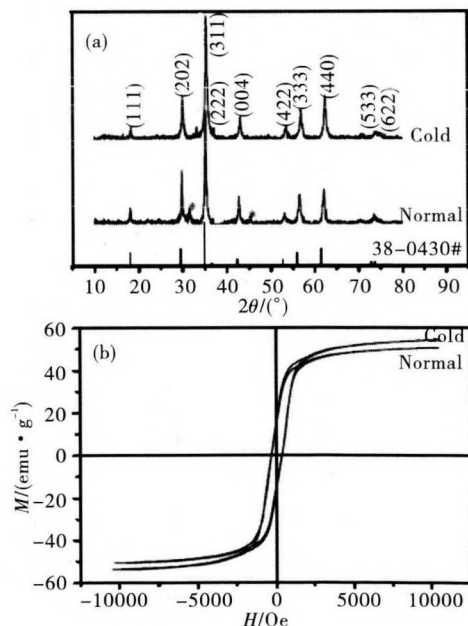


图 5 不同冷却速度下样品的 XRD(a)及室温磁滞回线(b)对比图  
Fig. 5 Comparative XRD patterns(a) and comparative magnetic hysteresis loop(b) at different cold speed

图 5 是  $500^\circ\text{C}/5\text{h}$  烧结下随炉冷却和冰水混合物淬火得到样品的 XRD 和室温磁滞回线对比图。由图 5(a) 可以看出随炉冷却和用冰水混合物淬火得到样品的 XRD 曲线有着明显不同: 淬火条件下, 在  $32^\circ\sim 35^\circ$  和  $44^\circ$  附近的杂峰已经消失了。这是因为冰水混合物淬火可以使锰基铁氧体的温度迅速降低到易氧化温度以下, 缩短了氧化温度区间的停留时间, 使氧化反应进行得很少, 有效地控制了锰基铁氧体在空气中缓慢冷却过程中的副反应, 因此可以得到纯度更高的锰铁氧体。但是由于仍然从氧化温度区间穿过, 还是会有极少量的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  杂质存在(在  $33.3^\circ$  出现了微弱的小峰)。从图 5(b) 中可以看出, 用冰水混合物淬火要比随炉冷却的样品磁性有所提高, 其比饱和磁化强度由  $50.59 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$  增大到  $54.07 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ , 矫顽力和剩磁都无明显变化。

### 3 结论

用新鲜鸡蛋蛋清作为络合剂, 采用溶胶-凝胶法制备出单相的尖晶石铁氧体, 并通过淬火控制了锰基铁氧体在降温过程中的分解, 减少了杂质的产生, 相对于其它方法本实验工艺简单, 易于控制, 成本低廉, 磁性和结晶度都比较好, 并省略了传统溶胶-凝胶法的灰化步骤, 在合成过程中不用对 pH 值进行调节, 简化了工艺过程。

通过对以鸡蛋蛋清为络合剂制备  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  的合成条件的研究, 得出以下结论: (1) 以本方法制备  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  的最佳烧结温度是  $500^\circ\text{C}$ , 比 Rajic  $\text{N}^{[20]}$  用溶胶-凝胶法制备  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  的最佳温度( $800^\circ\text{C}$ ) 还低  $300^\circ\text{C}$ , 在该温度下制备的样品不仅纯度高, 而且磁性很好, 同时与用柠檬酸作络合剂的最佳条件相比温度更低, 纯度和结晶度更好。(2) 以本方法制备  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  的最佳烧结时间是 5h, 在此烧结时间下制备的样品纯度高, 结晶好。当时间延长时, 产生的杂质会随之增加, 而且如果时间过长,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  的晶型也会受到影响。(3) 在空气环境中, 冷却速度对样品的性能有很大影响。在淬火的条件下, 产生的杂质会明显减少, 同时磁性会得到进一步优化。

### 参考文献

- 1 Daliya S Mathew, Ruey-Shin Juang. An overview of structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions[J]. Chem Eng J, 2007, 129: 51
- 2 Douglas Adam J, Lionel E Davis, Gerald F Dionne, et al. Ferrite devices and materials[J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 2002, 50(3): 721
- 3 颜旭刚, 姜敏毅, 王德平, 等. 锰锌铁氧体材料的合成及其医学应用[J]. 材料导报, 2005, 19(11): 340
- 4 郭秀盈, 颜秀茹, 霍明亮, 等. 纳米 Mn-Zn 铁氧体的制备和研究[J]. 无机化学学报, 2004, 5: 608
- 5 Sun S H, Zeng H, Robinson D B. Monodisperse  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) nanoparticles[J]. J Am Chem Soc, 2004, 126(1): 273
- 6 Liu Chao, Zou Bingsuo, Adam J Rondinone, et al. Reverse micelle synthesis and characterization of superparamagnetic

- $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite nanocrystallites[J]. J Phys Chem B, 2000, 104(6): 1141
- 7 Karen S Martirosyan, Dan Luss. Carbon combustion synthesis of ferrites: synthesis and characterization[J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46: 1492
- 8 Morrison S A, Cahill C L, Carpenter E E, et al. Production scaleup of reverse micelle synthesis[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45(3): 1217
- 9 Caruntu D, Remond Y, Chou N H, et al. Reactivity of 3d transition metal cations in diethylene glycol solutions. synthesis of transition metal ferrites with the structure of discrete nanoparticles complexed with long-chain carboxylate anions[J]. Inorg Chem, 2002, 41(23): 6137
- 10 Sen D, Deb P, Mazumder S, et al. Microstructural investigations of ferrite nanoparticles prepared by nonaqueous precipitation route[J]. Mater Res Bull, 2000, 35: 1243
- 11 Donald M Schleich, Zhang Yunchang. Preparation of some metal ferrite  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  thin films through a nonaqueous sol method[J]. Mater Res Bull, 1995, 30(4): 447
- 12 Li Xinhao, Zhang Donghui, Chen Jiesheng. Synthesis of amphiphilic superparamagnetic ferrite/block copolymer hollow microspheres [J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(26): 8382
- 13 Santi Maensiri, Chivalrat Masingboon, Paveena Laokul. Egg white synthesis and photoluminescence of platelike clusters of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles [J]. Cristal Growth & Design, 2007, 7(5): 950
- 14 Santi Maensiri, Chivalrat Masingboon, Banjong Boonchoomb, et al. A simple route to synthesize nickel ferrite ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles using egg white[J]. Scr Mater, 2007, 56: 797
- 15 Ola Lyckfeldt, Jesper Brandt, Silvia Lesca. Protein forming—a novel shaping technique for ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2000, 20: 2551
- 16 Wei Qiangmin, Li Jianbiao, Yong Junchen. Cation distribution and infrared properties of  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrites[J]. J Mater Sci, 2001, 36(21): 5115
- 17 Gabal M A, Ata-Allah S S. Concerning the cation distribution in  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  synthesized through the thermal decomposition of oxalates[J]. J Phys Chem Solids, 2004, 65(5): 995
- 18 周志刚, 等. 铁氧体磁性材料[M]. 北京: 科学出版社, 1981. 381
- 19 Yu Hsuanfu, Yang Shangwei. Formation of crystalline  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  powder by flame-combusting freeze-dried citrate precursors[J]. J Alloys Comp, 2005, 394(1): 286
- 20 Rajic N, Ceh M, Gabrovsek R, et al. Formation of nanocrystalline transition-metal ferrites inside a silica matrix[J]. J Am Ceram Soc, 2002, 85(7): 1719