

Research on Preparation and Magnetic Performance of Mn-Zn Ferrites

Hui-jun Zhao¹, Li-min Zhang², Ji-wei Fan¹

¹Dept. of Materials and Chemical Engineering, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou, China

²Zhengzhou Yutong Group Co., Ltd., Zhengzhou, China

gracezhj766@sohu.com; 41#, Zhongyuan zhong Rd. Zhengzhou, 450007

Abstract: Mn-Zn ferrite precursor powder was prepared by co-precipitation method. The Mn-Zn ferrite was obtained by sintering after being pressed. XRD and magnetic properties of the Mn-Zn ferrite were analyzed. The results show that it is in a single phase of Mn-Zn ferrite spinel after sintering. The Mn-Zn Ferrite possessed high magnetic susceptibility, the standard hysteresis loop. The magnetic susceptibility and curie temperature of ferrite increased gradually with the zinc volume reducing and the iron content increasing.

Keywords: co-precipitation; Mn-Zn ferrites; magnetic susceptibility; Curie temperature

Mn-Zn 铁氧体的制备及磁性能研究

赵慧君¹, 张利民², 范积伟¹

¹中原工学院材料与化工学院, 郑州, 中国, 450007

²郑州宇通有限公司, 郑州, 中国, 450016

gracezhj766@sohu.com; 郑州市中原中路 41 号

摘 要: 采用共沉淀法制备了锰锌铁氧体前驱体粉末, 对其进行压块处理后, 通过烧结得到锰锌铁氧体。分析了铁氧体的 XRD 及形貌, 并对影响铁氧体磁性能的因素进行了比较分析。结果表明, 经过烧结的样品为单一的尖晶石相锰锌铁氧体。铁氧体具有较高的磁化率, 标准的磁滞回线, 铁氧体的磁化率及居里温度均随含锌量的降低、含铁量的增加而逐渐升高。

关键词: 共沉淀; 锰锌铁氧体; 磁化率; 居里温度

1 引言

种子热疗法是将能发热的种子植入骨髓, 在外界交变磁场作用下, 使其对肿瘤加热, 消灭骨科手术时不能完全切除的残余癌细胞, 它是近年发展起来的一种新型方法^[1-5]。这种方法的致命弱点是既不能测定已介入体内的种子的温度, 又不能直接、精确地控制种子温度。如果温度太低, 对癌细胞无作用; 温度太高, 又会使正常细胞受到伤害, 所以目前植入种子热疗治癌仍处于动物实验阶段。

而以新型的低居里温度的铁氧体作为发热种子材料, 自动调节种子热源温度, 从而克服了当前植入种子热疗法的弱点^[6]。本文采用共沉淀法制备了锰锌铁氧体前驱体粉末, 对其进行压块处理后, 通过烧结得到了几种可用于热磁治癌的锰锌铁氧体。对所制备的铁氧体前

驱体的粒度及锰锌铁氧体的 XRD、形貌及磁性能等进行了测试与分析, 为锰锌铁氧体在种子热疗法中的应用提供了依据。

2 实验

2.1 样品制备

以化学纯的草酸胺, 分析纯的硫酸亚铁、硫酸锰、硫酸锌和氨水为原料, 采用共沉淀法制备了锰锌铁氧体前驱体粉末, 对其进行压块处理后, 通过烧结得到锰锌铁氧体。

2.2 样品分析与性能测试

采用 D/max 2550X-射线衍射仪对锰锌铁氧体进行物相分析。用 HITACHI 600 透射电镜 (TEM) 分析修热处理前后铁氧体的形貌。用 FD-TX-FM-A 古埃磁

天平检测铁氧体的磁性能。采用电压测量法对样品的居里温度进行测量，步骤如下：（1）将烧结好的铁氧体试块粉碎至粉末；（2）配好粘合剂，将铁氧体粉末压制成型；（3）在干燥后的试块中部钻出一个大小适当的孔，孔的大小和深度正好能将 AD590 型传感器埋入；（4）将试块与温度传感器紧密接触，按线路图连接，并将磁线圈、接有传感器的试块一并置于烘箱中；（5）将烘箱先升温至 950℃，接通磁线圈，即给铁氧体试块加上交变磁场，将烘箱停止加热，通过鼓风让烘箱冷却，每 2 分钟测一次电压值，直至烘箱温度至 250℃；（6）过程同前，但不加磁场；（7）将两组数据与时间做冷却曲线图，进而得到居里温度。

3 结果与讨论

3.1 锰锌铁氧体的 XRD 分析

图 1 是锰锌铁氧体的 XRD 曲线。从图中可以看出，烧成后所得到的样品为单一尖晶石相锰锌铁氧体。

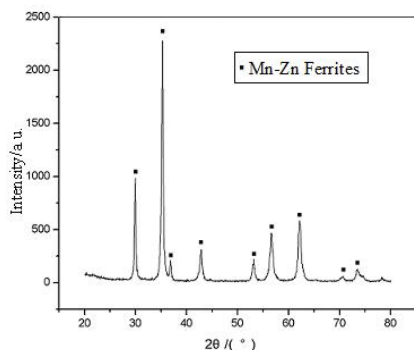


Figure1. XRD of Mn-Zn ferrite.

图 1. 锰锌铁氧体的 XRD

3.2 锰锌铁氧体的 TEM 分析

为了解经过热处理的铁氧体烧结体的形貌，用透射电镜（TEM）对烧结体进行了分析。

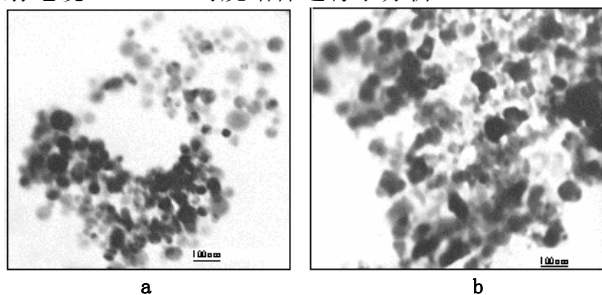


Figure2. TEM of ferrite before and after sintering.

图 2. 烧结前后铁氧体的 TEM 照片（×100000）

图 2 是铁氧体的 TEM 照片。其中 a 为铁氧体前驱

体的 TEM 照片，而 b 为烧结后铁氧体的 TEM 照片。可以看出，烧结前后的样品均为近似球形，且烧结前后微球的颗粒粒径变化不大，因此可以参照铁氧体前驱体的粒径分布规律，来确定烧结后铁氧体的粒径分布情况，为铁氧体的应用提供了依据。

3.3 锰锌铁氧体磁性能的测试与分析

3.3.1 磁化率（ χ ）的测试与分析

对经过热处理的铁氧体粉末用磁天平测量其磁化率，结果见表 1。从表 1 中可以看出，尽管是经过同一热处理制度处理过的样品，但是各配方之间的磁化率同样有较大的差别，并呈现相应的规律性。

Table 1. Magnetic susceptibility and oxide content of ferrites

表 1. 铁氧体的磁化率及氧化物含量

试样编号	ZnO 含量	Fe ₂ O ₃ 含量	磁化率
1#	28%	50%	2656.3
2#	25%	52%	3220.5
3#	22%	55%	5701.8

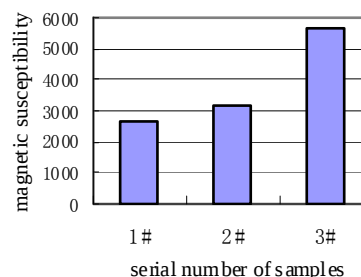


Figure3. Magnetic susceptibility of Mn-Zn ferrite

图 3. 锰锌铁氧体的磁化率

图 3 为铁氧体的磁化率柱状图。可以看出，随试样中 ZnO 含量的逐渐降低，Fe₂O₃ 含量的增大（MnO 含量变化不大），试样的磁化率有明显的增长。铁氧体为亚铁磁性物质，根据尼尔的理论^[7]，在铁氧体材料中，占据 A 位与 B 位的金属离子的磁矩相互之间抵消，抵消后剩余的磁矩矢量和为铁氧体的磁性。在铁氧体的晶格中，占据 A 位与 B 位的上的金属离子被半径较大的非金属离子 O²⁻ 隔开，以至于它的电子波函数（环形轨道）很少重叠，因此不可能有直接的交换作用。导致铁氧体磁性的不是磁性离子间的直接交换作用，而是通过夹在磁性离子间的氧离子而形成的间接交换作用。这种间接交换作用被称为超交换作用。在

锰锌铁氧体中, Zn^{2+} 为零磁矩离子, 有强烈的占据 A 位的趋势。在引入 Zn^{2+} 后会将原本占据 A 位的离子挤到 B 位上去, 分别占据 A 位与 B 位的 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 离子量同样会发生变化, 这就会导致铁氧体磁性的变化。由此可知, 在锰锌铁氧体中, 随 ZnO 含量的逐渐降低, Fe_2O_3 含量的逐渐升高, 铁氧体的磁化率会逐渐升高。

3.3.2 磁滞回线的测试与分析

取一组经过烧结的试样, 分别量取约 50mg, 测试其矫顽力与磁滞回线。测试结果如表 2 所示。

Table 2. Saturation magnetization and coercivity of ferrites

表 2. 铁氧体的饱和磁化强度和矫顽力

试样 编号	ZnO 含量	Fe_2O_3 含量	样品质量 (mg)	$H_c(\text{Oe})$	σ_s (emu/g)
4#	25%	52%	46.2	21	18.9
5#	25%	52%	68.6	15	1.2
6#	22%	55%	53.9	25	2.6

可以看出, 样品的矫顽力数值在 15~50 Oe 之间。饱和磁化强度数值比较低, 所测得的最高值仅为 18.9emu/g。这说明所制备的铁氧体样品的饱和磁化强度不是很理想。但相对来说, 样品 4# 的效果要明显好于其他两种铁氧体样品。一般来说, 样品的颗粒度越小, 其矫顽力会相应增大。5# 样品的热处理温度为 800℃, 而 4# 和 6# 样品的热处理温度为 220℃, 由于工艺条件的原因, 5# 样品的颗粒度相对较大, 因此其矫顽力也较小。但总体来说, 几种样品的矫顽力值较低, 与理想状态还存在一定的距离。可以通过改进工艺, 降低颗粒度的方法加以解决。

从表 2 可以看出, 5# 与 6# 试样的饱和磁化强度值与 4# 试样存在较大的差距。磁性材料的饱和磁化强度受晶粒尺寸、分布等微观结构的影响很大。6# 的配方中, ZnO 的含量相对较低, Fe_2O_3 的含量相对较高, 离子的分布影响到其 A 位与 B 位之间的超交换作用, 进而在宏观上呈现出的饱和磁化强度的值也就较低。

图 4 为铁氧体的磁滞回线, 其中 a、b 和 c 分别为 4#、5# 和 6# 样品的磁滞回线。从形状上看, 三种样品都具有典型的磁滞回线形状。磁学理论表明, 铁磁性物质的热磁效应与磁滞回线的面积成正比关系。即磁性物质的磁滞回线的面积越大, 其相应的热磁效应就越大, 即在相同条件下单位时间内的发热量越大。从图中可以看出, 4# 试样的磁滞回线具有相对较大的面积, 这是由于其饱和磁化强度与矫顽力较其他两种大。

之所以造成如此大的差距, 一方面是由于颗粒度的问题, 影响了其矫顽力; 另一方面, 是由于配方的不同, 造成铁氧体中 A 位与 B 位的离子分布的差异, 从而导致了铁氧体中 A 位与 B 位之间的超交换作用会发生改变, 进而影响了其矫顽力与饱和磁化强度的大小。

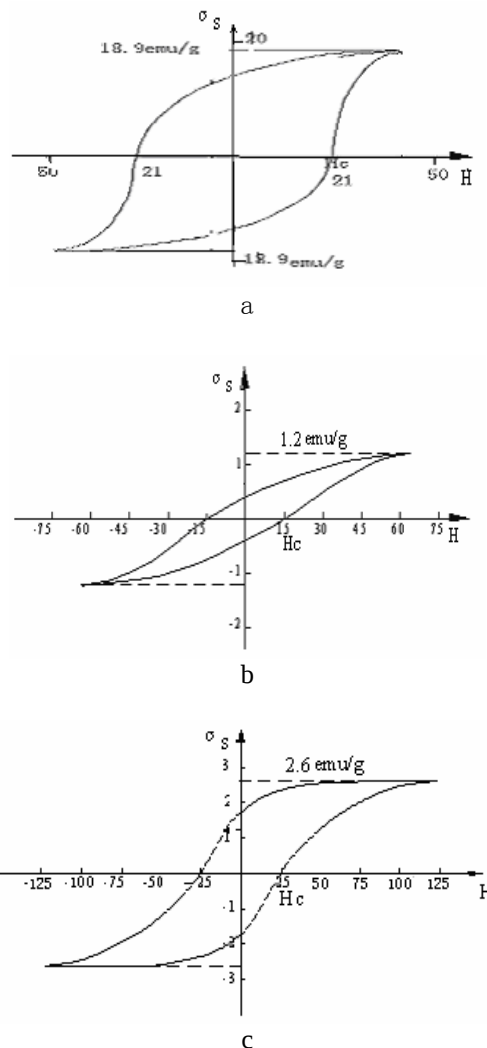


Figure4. Hysteresis loop of ferrite

图 4. 铁氧体的磁滞回线

3.3.3 居里温度的测试与分析

采用电压测量法对铁氧体进行居里温度的测量, 测试结果如表 3 所示。从表中可以看出, 各样品的居里温度值与其设计居里温度值十分接近, 都在 5℃ 左右。应该说, 各样品的配方都还是比较成功的, 同预期的目标基本一致。

Table 3. Curie temperature and ingredients of ferrite
表 3. 铁氧体的居里温度及其配方

样品编号	1#	2#	3#
ZnO 含量 (%)	28	25	22
Fe ₂ O ₃ 含量 (%)	50	52	55
MnO 含量 (%)	22	23	23
设计居里温度 (°C)	30	60	90
测试居里温度 (°C)	31	64	93

从表中可以看出,随着铁氧体中 ZnO 含量的减少, Fe₂O₃ 含量的增加, Mn-Zn 铁氧体材料的居里温度会随之升高。

在 Mn-Zn 铁氧体中,磁性离子间通过夹在其间的氧离子发生作用,即超交换作用。温敏锰锌铁氧体材料的居里温度与超交换作用有如下关系^[7]: $T_c \propto N_{AB}A_{AB}$ 。即居里温度 T_c 正比于参加 A 位与 B 位超交换作用的磁性离子数目 N_{AB} 和交换积分 A_{AB} 。显然,超交换作用越强,参加这种交换作用的离子数目越多,居里温度就越高。

由于 Zn 离子是非磁性离子,而且其由强烈的占据 A 位的倾向。当铁氧体中引入 Zn²⁺时, Zn²⁺会取代原来占据 A 位的磁性离子,减少了 A 位上磁性离子的数目,使 A—B 超交换作用减弱,这就导致居里温度降低且随 Zn²⁺浓度的增加而单调下降。反之,当铁氧体中 Zn²⁺的浓度降低时,磁性离子会占据原来被 Zn²⁺占据的位置,从而使 A—B 之间的超交换作用增强,导致居里温度 T_c 的上升。

从铁离子的角度看,随铁离子含量的增加,这样会造成 Zn²⁺含量的相对减少。这样,占据 A 位铁离子就会相应增多,即 A 位上磁性离子的含量增多,导致 A—B 的超交换作用会增强,从而造成铁氧体居里温度的上升。

因此,锰锌铁氧体的居里温度会随含锌量的降低、含铁量的升高而升高。

4 结论

适当条件下,采用化学共沉淀法,制得锰锌铁氧体前驱体,并对其进行了烧结,经过烧结的样品为单一的尖晶石相锰锌铁氧体。铁氧体具有较高的磁化率,标准的磁滞回线,铁氧体的磁化率及居里温度均随含锌量的降低、含铁量的增加而逐渐升高。

References (参考文献)

- [1] Seung-Han Oh, Se-Young Choi, Research on annihilation of cancer cells by glass-ceramics for cancer treatment with external magnetic field. I. Preparation and cytotoxicity [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2001,54(3):360-365
- [2] Masakazu KAWASHITA, Hiroshi TAKAOKA, Preparation of magnetite-containing glass-ceramics in controlled atmosphere for hyperthermia of cancer [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2001,109(1265):39-44
- [3] Kawashita, Masakazu, Tanaka, *et al.* Preparation of magnetite microspheres for hyperthermia of cancer [J], Key Engineering Materials. 2002, 218-220:645-648.
- [4] Fumiko Matsuoka, Masashige Shinkai, Hiroyuki Honda, *et al.*, Hyperthermia using magnetite cationic liposomes for hamster osteosarcoma [J], BioMagnetic Research and Technology 2004, 2: 3
- [5] Guoqing Xiong, Wei Li. Research on effect of temperature sensitive magnetic curie on cancer treatment [J]. Chinese Journal of Medical Physics. 2000, 17 (2): 101-102 (Ch)
熊国欣, 李伟, 温敏磁性材料居里点效应治疗肿瘤的研究[J], 中国医学物理学杂志, 2000, 17 (2): 101-102
- [6] Juan Zhang, Wenhui Huang, Huijun Zhao. Preparation and application of Mn Zn magnetic powder [J]. Journal of Building Materials. 2003, 6(3): 279-284 (Ch)
张娟, 黄文岳, 赵慧君. 锰锌铁磁性微粉制备及其应用[J]. 建筑材料学报. 2003, 6(3): 279-284
- [7] Huizong Wang. Magnetic Materials and Applications [M]. Beijing, National Defence Industry Press, 1989 (Ch).
王会宗. 磁性材料及其应用[M]. 北京: 国防工业出版社. 1989.