

Отчет по десятидневному практикуму

Получение и исследование шпинели

$\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

VI		VII		VIII			
a	б	a	б	б			a
							He 2 ГЕЛИЙ 4,003
O 8 КИСЛОРОД 15,999	F 9 ФТОР 18,998						Ne 10 НЕОН 20,179
S 16 СЕРА 32,064	Cl 17 ХЛОР 35,453						Ar 18 АРГОН 39,948
24 Cr ХРОМ 51,996	25 Mn МАРГАНЕЦ 54,938	26 Fe ЖЕЛЕЗО 55,849	27 Co КОБАЛЬТ 58,933	28 Ni НИКЕЛЬ 58,71			

Выполнили студенты 1-ого
курса ФНМ:
Павленко А.В.
Шестаков М.В.
Научные руководители:
Зайцев Д.Д.

Москва, 2006

Содержание.

Содержание.....	2
Введение.....	3
Экспериментальная часть.....	7
<i>Шенитный метод (метод спекания)</i>	<i>7</i>
<i>Оксалатный метод.....</i>	<i>7</i>
<i>Карбонатный метод.....</i>	<i>8</i>
Обсуждение результатов.....	9
Выводы.....	14
Список литературы.....	15

Введение.

В рамках десятидневного практикума были поставлены следующие цели:

- синтезировать шпинели состава $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$
- проследить изменение магнитных свойств с увеличением содержания Co в шпинели.

Шпинель. Само слово 'шпинель' происходит от итальянского *spinella*, уменьшительного от латинского *spina* - шип, терновник. Шпинель-это группа минералов класса сложных окислов с общей формулой AB_2O_4 , где $\text{A} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$; $\text{B} = \text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$. Шпинель- это системы твердых растворов. В зависимости от содержания катиона различают следующие виды шпинелей:

Ферришпинели	
Магнезиоферрит	MgFe_2O_4
Франклинит	$(\text{Zn}, \text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$
Якобсит	MnFe_2O_4
Магнетит	FeFe_2O_4
Треворит	NiFe_2O_4
Титаношпинель	
Ульвёшпинель	Fe_2TiO_4
Ванадиошпинель	
Кульсонит	FeV_2O_4
Алюмошпинели	
Благородная шпинель	MgAl_2O_4
Ганнит	ZnAl_2O_4
Галаксит	$(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Al}_2\text{O}_4$
Герцинит	FeAl_2O_4
Хромошпинели	
Хромит	FeCr_2O_4
Магаохромит	$(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$
Хромпикотит	$(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$

Структура шпинели была изучена Брэггом и Нишикава. Ионы кислорода образуют гранцентрированную кубическую решетку, в которой существует два вида пустот: тетраэдрические (тп) и октаэдрические (оп). В элементарной ячейке 32 иона кислорода образуют гранцентрированную решетку с 64 тетраэдрическими и 32 октаэдрическими пустотами. По заполнению пустот в решетке различают 3 вида структур: нормальная (8 тп

заняты A^{2+} , 16 оп заняты B^{3+}),обращенная(8 тп заняты B^{3+} ,16 оп заняты B^{3+} и A^{2+}) и беспорядочная.

Все минералы отличаются высокой твердостью (5-8 по минералогической шкале), термической и химической стойкостью. Шпинели- главные носители магнитных свойств горных пород – нормальные шпинели имеют низкую электропроводность, обращенные – высокую.

Для шпинелей характерны высокотемпературные условия образования; они устойчивы к выветриванию, образуют россыпи. В природе шпинели часто встречаются в виде аксессуарных минералов (входят в состав горных пород в количествах менее 1% по массе). Крупные скопления образуют только ферришпинели и хромошпинели - важные руды для получения Cr, выплавки Fe и попутного извлечения V; Благородная шпинель - драгоценный камень (россыпи в Мьянме и Шри-Ланке). Многие минералы применяют также в качестве катализаторов в ряде процессов (например, в синтезе этиленоксида), при производстве керамики, огнеупоров, термостойких красок.

Известно большое число синтетических шпинелей (получают сплавлением или спеканием соответствующих оксидов при 1400-1920°C, а также нагреванием Al- и Mg-содержащих минералов, напр. мусковита), в которых, кроме катионов, характерных для природных минералов, могут содержаться ионы Ca, Li, Cd, Cu, W, Ga, Ge, Ag, Sb, Nb, In. Как разновидность ферритов эти шпинели лежат в основе разнообразных магнитных материалов и диэлектриков, используемых для изготовления элементов запоминающих устройств ЭВМ.

Магнитные свойства вещества. Про тело говорят, что оно обладает магнитными свойствами, если внешнее магнитное поле вызывает появление магнитного момента тела. Магнитные свойства веществ определяются магнитными свойствами атомов. В отсутствии внешнего магнитного поля намагниченность большинства веществ равна нулю, а при его наличии происходит упорядочивание магнитных моментов атомных ядер и электронов, поэтому у веществ появляется намагниченность отличная от нуля.

По типу магнитных свойств вещества делятся на три группы:

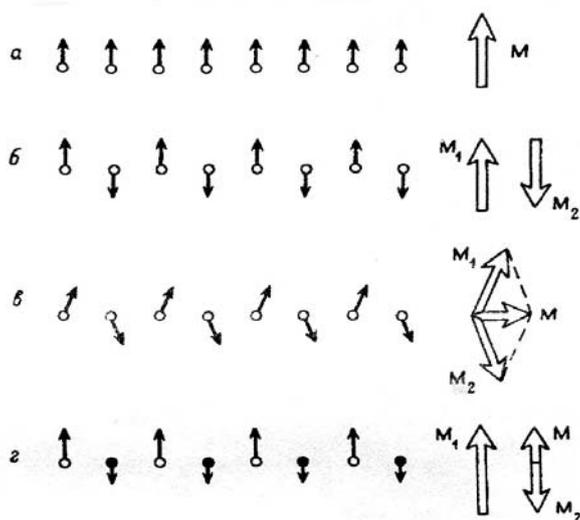
- диамагнетики
- парамагнетики
- вещества с магнитоупорядоченной структурой

Диамагнитные свойства вещества определяются тем, что под действием внешнего магнитного поля движение электронов перестраивается таким образом, чтобы экранировать действие этого поля. Все атомы независимо от строения их электронных оболочек обладают диамагнитными свойствами. Однако для большинства веществ они маскируются более

сильными парамагнитными свойствами. Примером чисто диамагнитных веществ являются NaCl, H₂O, C₂H₅OH, инертные газы.

Парамагнитными свойствами обладают атомы переходных и главных групп с нечетным числом электронов. Другими словами парамагнитны атомы, обладающие магнитным моментом. В отсутствие магнитного поля тепловое движение приводит к тому, что все возможные направления магнитных моментов оказываются равновероятными и, следовательно, в целом суммарный магнитный момент отсутствует. Магнитное поле приводит к преимущественной ориентации магнитных моментов вдоль направления поля.

Магнитоупорядоченные структуры возможны только в кристаллах. Они обладают магнитным моментом отличным от нуля при воздействии на них внешнего поля и без его воздействия. Магнитоупорядоченные структуры делятся на три вида: ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики (рис.1).



Спиновые конфигурации и намагниченности подрешеток при разных типах магнитного упорядочения.

a — ферромагнетизм, *б* — антиферромагнетизм ($M=M_1+M_2=0$), *в* — слабый поперечный ферромагнетизм, *г* — ферримагнетизм ($M=M_1+M_2$).

Рисунок 1

В ферромагнетиках все магнитные моменты располагаются параллельно друг другу, благодаря этому ферромагнетики обладают большой собственной намагниченностью. Тепловое движение, вызывающее нарушение упорядоченности атомных магнитных моментов, приводит к сильной температурной зависимости намагниченности. При повышении температуры намагниченность уменьшается до нуля при температуре Кюри, после этого вещество переходит в парамагнитное состояние. В антиферромагнетиках магнитные моменты атомов расположены антипараллельно, поэтому их результирующий магнитный момент равен нулю. Частным случаем антиферромагнетиков являются вещества у которых магнитные моменты атомов слегка отклоняются от антипараллельного расположения, поэтому они имеют результирующий магнитный момент. Такие вещества

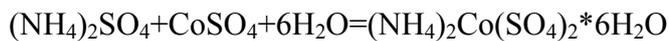
относят к классу слабых ферромагнетиков. Неполная компенсация магнитных моментов возможна и при антипараллельном расположении магнитных моментов. Это происходит в случае их не полной компенсации. Вещества с таким типом упорядочивания называют ферримагнетиками. Для веществ магнитоупорядоченной структурой характерно наличие явления магнитного гистерезиса, магнитной анизотропии и магнитострикции. Вещества с магнитоупорядоченной структурой характеризуются с помощью следующих параметров:

- магнитная восприимчивость ($\chi=(I/H)$)
- остаточная намагниченность
- намагниченность насыщения
- коэрцитивная сила

Экспериментальная часть.

Методы синтеза.

Синтез прекурсора. Для синтеза шпинели вначале было необходимо получить кобальтовый шенит $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Шенит был синтезирован из $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ по реакции:



Расчеты производились исходя из насыщенного раствора $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Так как кобальтовый шенит плохо растворим в холодной воде, то при охлаждении из раствора выпал осадок.

Выход составил ~85%.

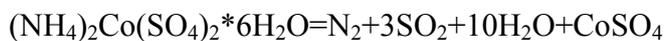
Шенитный метод (метод спекания).

Это твердофазный метод синтеза. Суть его заключается в прокаливании смеси прекурсоров на газовой или воздуходувной горелке и последующем обжиге в печи.

С помощью этого метода были получены следующие образцы:

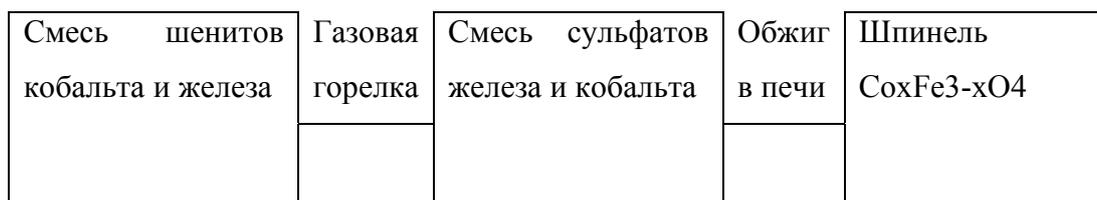


Для проведения синтеза бралась смесь кобальто- и железоаммонийного шенитов. В процессе прокаливании протекали реакции разложения:



После прокаливании проводился обжиг смеси при температуре 900°C .

Схема метода:



Оксалатный метод.

Мы брали смесь шенитов железа и кобальта и растворяли ее в воде нагретой до температуры их максимальной растворимости. Затем к получившемуся раствору приливали горячий раствор оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. В результате из растворов выпадал осадок, состоящий из оксалатов кобальта и железа. При этом протекали реакции:



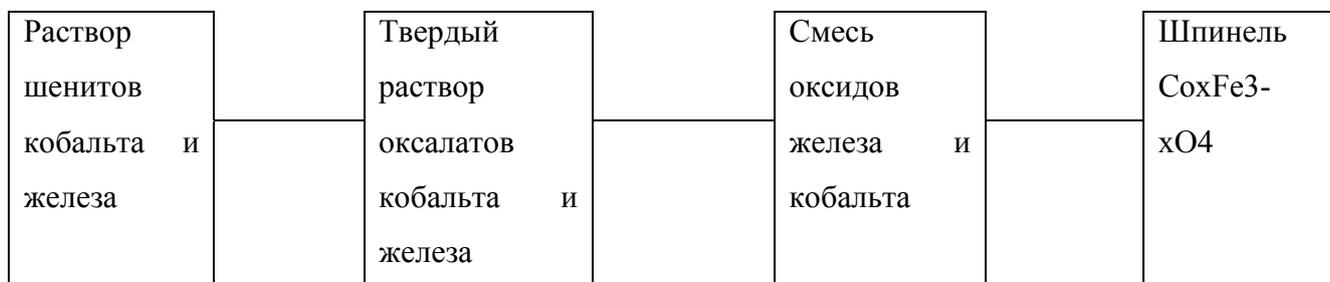
Раствор охладили, а осадок отфильтровали на вакуумном фильтре.

После осадок прокалили на газовой горелке, при этом шли реакции:



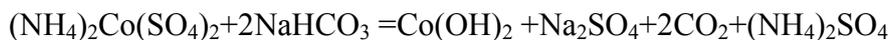
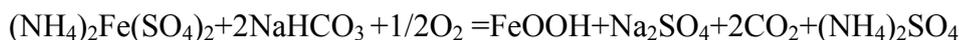
Затем полученные смеси были подвергнуты обжигу при 900°C .

Оксалатным методом были получены следующие образцы:

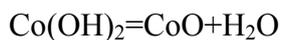
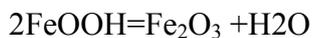


Карбонатный метод.

В большой стакан с горячей водой на магнитной мешалке внесли смесь шенитов кобальта и железо, затем к раствору добавили гидрокарбонат натрия NaHCO_3 в 10% избытке. При этом протекали реакции:



После осадок промывали дистиллированной водой и декантировали до отрицательной пробы на сульфат-ион. Затем осадки сушили и прокаливали на газовой горелке:



После этого полученную смесь обжигали в печи при температуре 900°C .

Обсуждение результатов.

Мы проводили два вида анализа полученных веществ:

1) рентгенофазовый анализ (РФА).

2) магнитометрия

Рентгенофазовый анализ.

В нашей работе мы синтезировали вещества тремя способами:

- метод спекания
- оксалатный метод
- карбонатный метод

Обжиг для всех трёх способов проводился при температуре 900°C . На рис.2 приведены данные РФА для оксалатного метода. Из этих данных можно сделать вывод, что у нас образуется твердый раствор. На основе смещения координат пиков по сравнению с данными базы PCPDF для CoFe_2O_4 сделан вывод о получении шпинели переменного состава $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

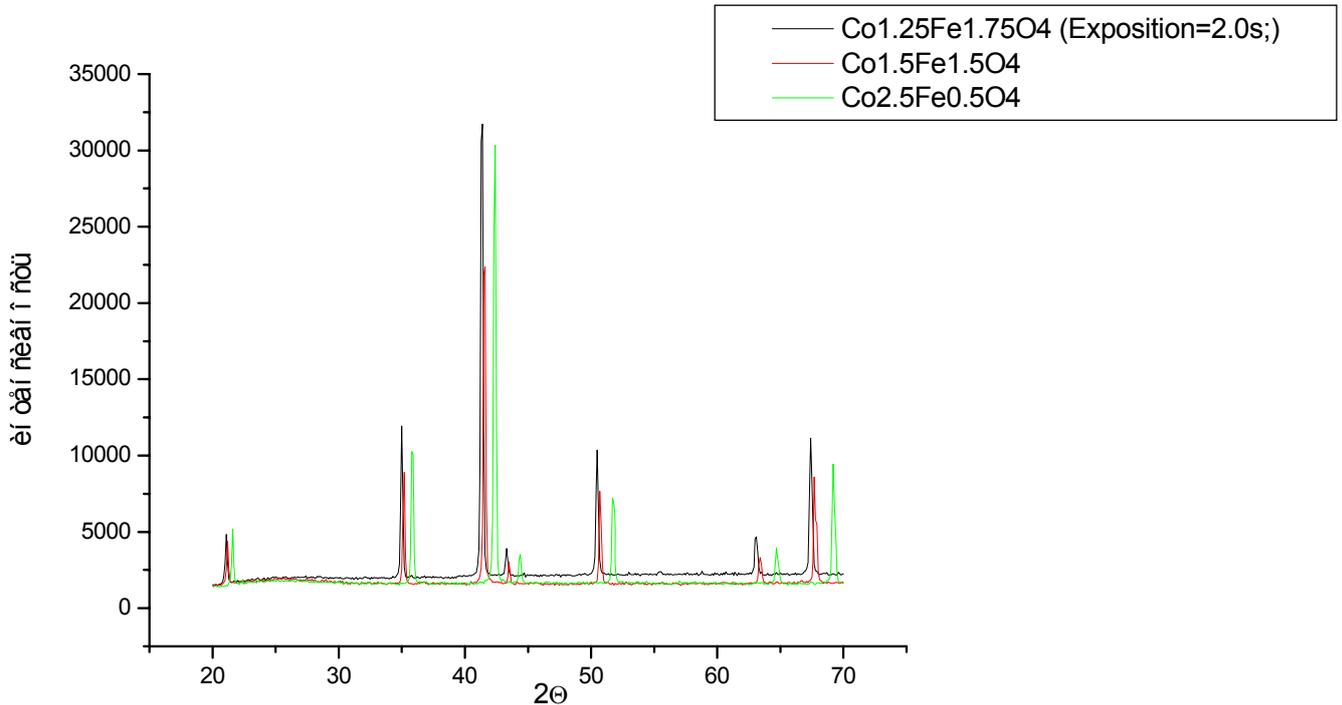


Рисунок 2

Для метода спекания также был сделан рентгенофазовый анализ.

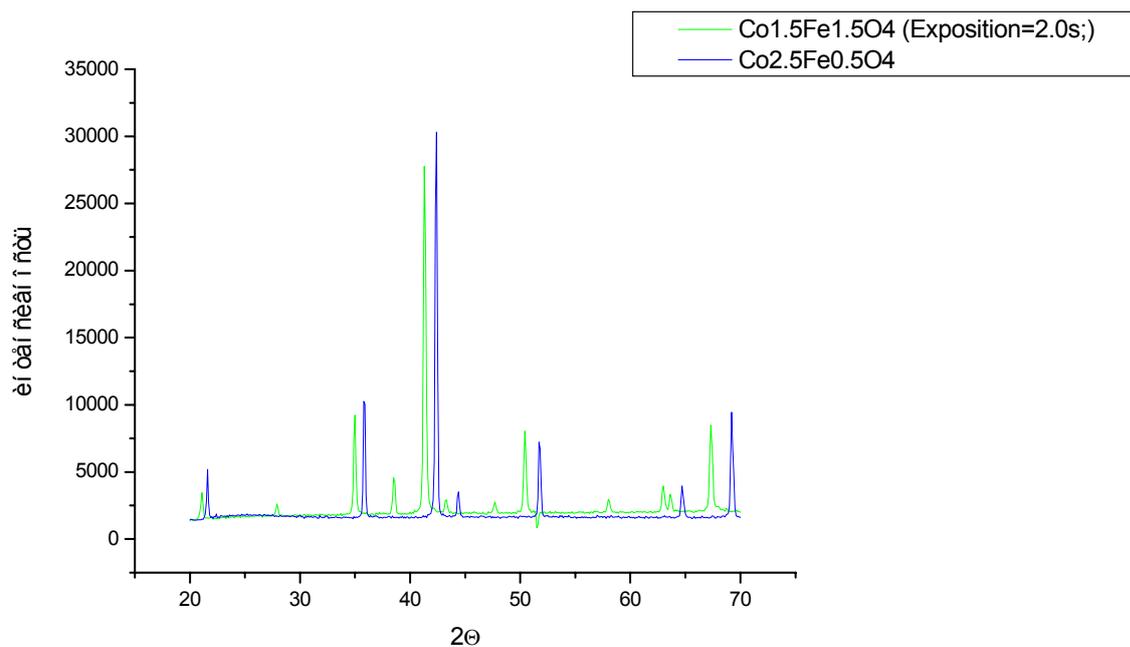


Рисунок 3

На рис. 3 построены два графика: зеленый соответствует оксалатному методу, а синий методу спекания. Мы видим, что в случае метода спекания образец содержит примесь. После проверки по PDF базе было установлено, что примесью является Fe_2O_3 . Из этого следует, что при проведении синтеза шенитным методом недостаточно температуры $900^{\circ}C$. На рис.4 показано сравнение карбонатного и оксалатного методов. Зеленый график соответствует оксалатному методу, а синий - карбонатному. Из этих данных следует, что при получении феррита карбонатным методом получается примесь в виде Fe_2O_3 .

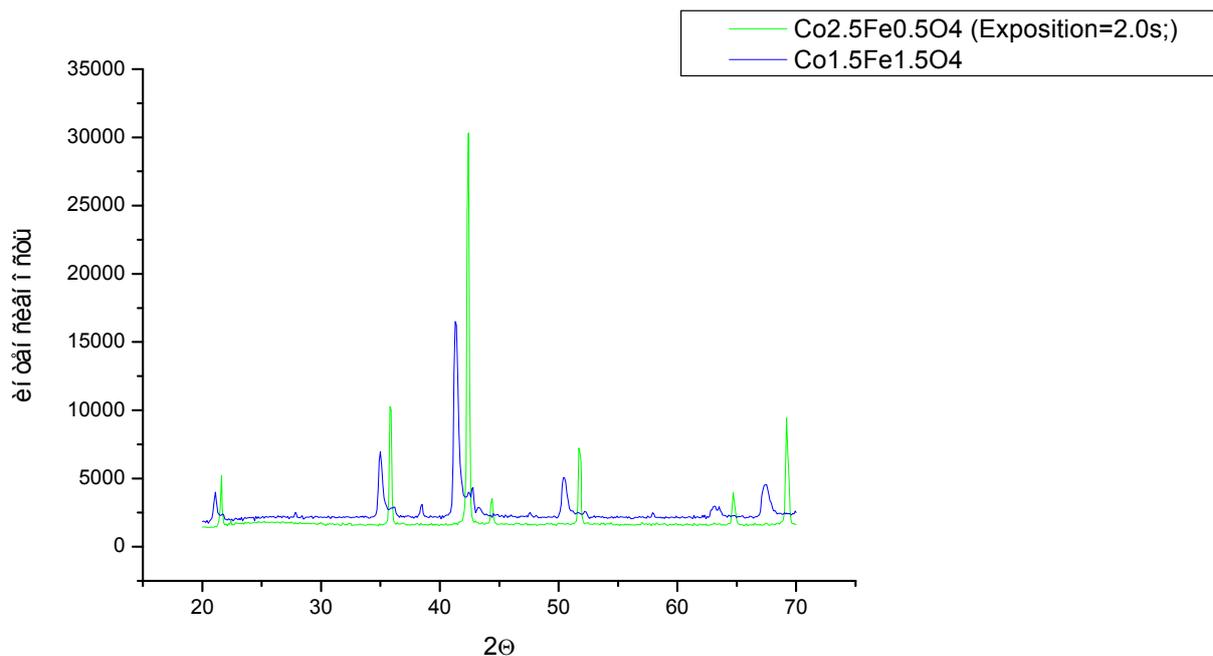


Рисунок 4

Для образцов состава $\text{Co}_{1.25}\text{Fe}_{1.75}\text{O}_4$, Co_2FeO_4 , $\text{Co}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ были измерены параметры решетки, так как у шпинели тип решетки - кубическая гранецентрированная, то размер ячейки характеризуется только одним параметром (a).

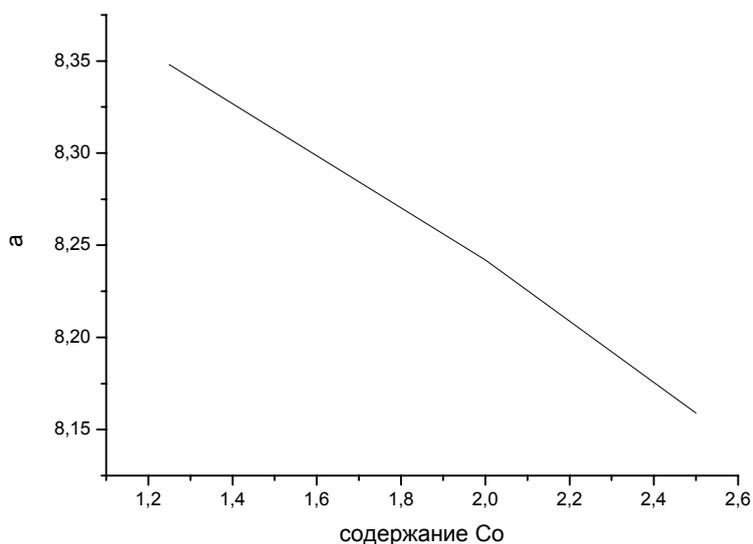


Рисунок 5

Из графика видно, что с увеличением содержания Co происходит уменьшение параметра ячейки.

После анализа данных РФА можно сделать вывод, что ферриты кобальта предпочтительнее синтезировать методом оксалатного соосаждения. Так как при использовании карбонатного и шенитного методов получается продукт с примесью.

2) **Магнитометрия.** Ферриты кобальта относятся к классу ферромагнетиков. Этому анализу были подвергнуты CoFe_2O_4 , $\text{Co}_{1.25}\text{Fe}_{1.75}\text{O}_4$, $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$, Co_2FeO_4 , $\text{Co}_{2.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_4$. В результате были получены данные представленные на рис.6.

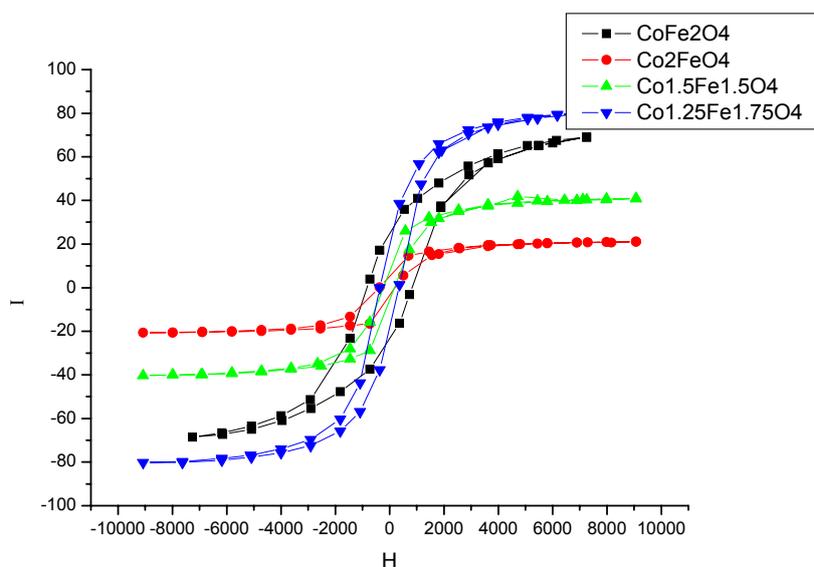


Рисунок 6

Из этих графиков были получены следующие зависимости:

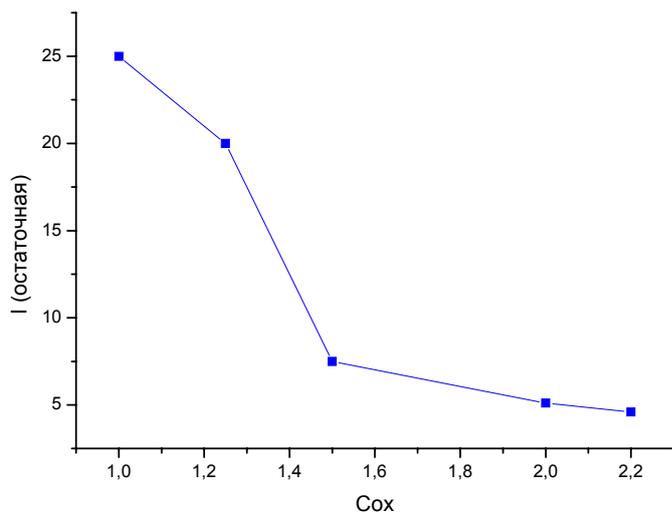


Рисунок 7

На рис.7 показана зависимость остаточной намагниченности от содержания кобальта. С увеличением содержания кобальта остаточная намагниченность падает, так как железо, обладающее большим магнитным моментом, вытесняется им.

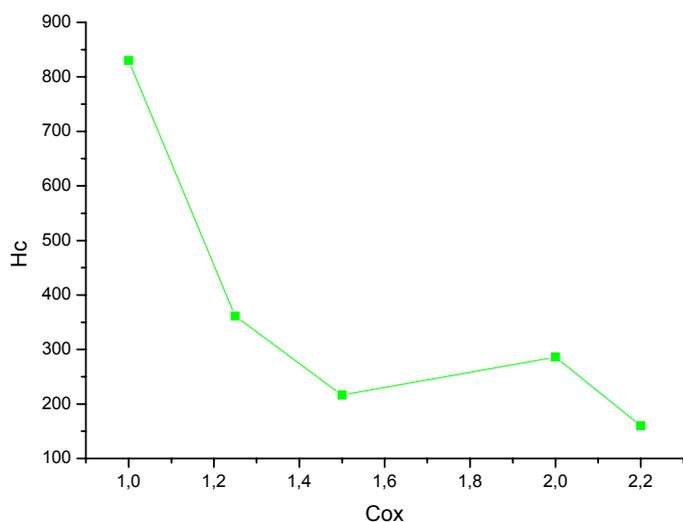


Рисунок 8

На рис.8 показана зависимость коэрцитивной силы(H_c) от содержания кобальта. Видно, что с увеличением содержания кобальта происходит уменьшение значения коэрцитивной силы, обусловлено это вышеописанной причиной. Из этого графика следует, что $CoFe_2O_4$ относится к магнито жестким материалам, система $Co_xFe_{3-x}O_4(x>1)$ к магнитомягким материалам.

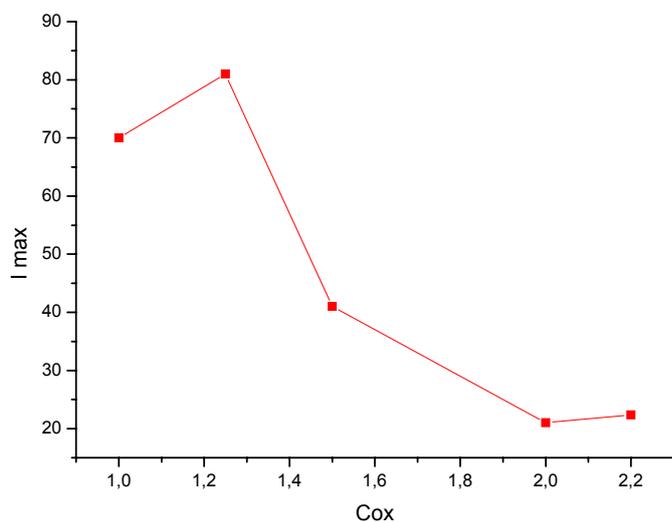


Рисунок 9

На рис.9 показана зависимость намагниченности насыщения от содержания кобальта. Она подтверждает общую закономерность уменьшения магнитных параметров с увеличением содержания кобальта.

Выводы.

- Синтезированы образцы: CoFe_2O_4 , $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$, Co_2FeO_4 , $\text{Co}_{2.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_4$, $\text{Co}_{1.25}\text{Fe}_{1.75}\text{O}_4$, $\text{Co}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$
- Были освоены методы: спекания, оксалатного и карбонатного соосаждения.
- На основе данных РФА можно сделать вывод, что из использованных методов для синтеза системы $\text{Co}_x\text{Fe}_3-x\text{O}_4$ лучше всего использовать метод оксалатного соосаждения.
- По данным магнитометрии можно сделать вывод, что с увеличением содержания кобальта в системе происходит уменьшение значения коэрцитивной силы, остаточной намагниченности, намагниченности насыщения.

Возможное продолжение исследования системы:

- Проследить изменения магнитной восприимчивости в зависимости от температуры
- Исследовать магнитные свойства после обжига в печи под воздействием магнитного поля

Список литературы.

- 1) Вест А. “Химия твердого тела”, 1988
- 2) Третьяков Ю.Д. “Термодинамика ферритов”, химия, 1967
- 3) Смоленский Г.А., Леманов В.В. ”Ферриты и их техническое применение”, Ленинград, 1975
- 4) Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А. “Физико-химические основы термической обработки ферритов”, 1973
- 5) Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов
- 6) Л.И. Рабкин, С.А. Соскин, Е.П.Эпштейн “Ферриты”, энергия, 1968
- 7) Л.М. Ковба, В.К. Трутнов “Рентгенофазовый анализ” ,1976
- 8) Д.О. Чаркин, А.И. Баранов, П.С Бердоносков “начала химического эксперимента” Москва, 2006
- 9) Справочник химика (т.3), Химия ,1965