

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Факультет наук о материалах

Отчёт

по десятинедельному практикуму

синтез шпинели



*Студенток I курса
Ярошинской Натальи
Корнейчук Светланы*

*Научный руководитель
Зайцев Д.Д.*

Москва
2006г

ВВЕДЕНИЕ	3
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	4
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	5
Термическое разложение смеси аммонийных сульфатов железа и кобальта (механическая гомогенизация).....	5
Соосаждение оксалатов железа и кобальта.....	6
Соосаждение карбонатов.....	6
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА	8
Магнитные свойства.....	8
Магнитные измерения.....	8
РЕЗУЛЬТАТНО-ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ	11
РЕЗУЛЬТАТЫ	14
Результаты.....	14
Разбито.....	14
ВЫВОДЫ	15
Обсуждение результатов.....	15
Возможное развитие темы.....	15
ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА	16
БЛАГОДАРНОСТИ	17

Введение

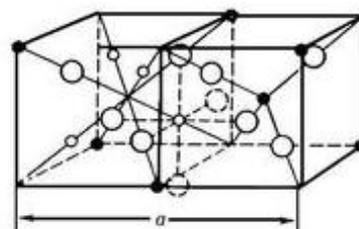
Синтез материалов с заданными свойствами – одна из важнейших задач химии на сегодняшний день. Среди таких материалов важное место занимают ферриты, представляющие собой соединения окиси железа с оксидами других металлов, а в свою очередь, среди ферритов со структурой шпинели особое положение занимают ферриты кобальта.

Кобальтовые ферриты являются перспективным магнитным материалом для создания устройств хранения информации, радиоэлектроники и вычислительной техники, поэтому важно уметь получать вещества с определёнными магнитными свойствами, такими как намагниченность (насыщения и остаточная) и коэрцитивная сила, зависящими от элементного состава и микроструктуры. Эти параметры можно регулировать, выбирая пути и условия синтеза, что и стало целью данной работы. Мы несколькими способами получили соединения $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ с $X \geq 0$ и проанализировали результаты с точки зрения наилучшего способа (самого простого, быстрого и точного) получения кобальтовых ферритов с заранее заданными свойствами.

Литературный обзор

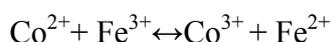
Развитие вычислительной техники и радиоэлектроники было бы невозможно без использования ферритов, они также являются основой многих важных приборов СВЧ-техники. Ферритовое производство зародилось ещё в 50-х годах прошлого века, но долгое время многие стадии технологического процесса и свойства получаемого материала оставались чисто эмпирическими. Это обстоятельство начало меняться в 70-е годы: Л. Неель исследовал кристаллическую решётку и магнитную упорядоченность в ферритах, Г.Смоленский и В.Леманов продолжили изучение этих свойств, а также доменной структуры ферритов, Ю.Д.Третьяков исследовал термодинамику процесса получения ферритов. В последнее время этими вопросами занимались Ю.А.Брусенцов и А.М.Минаев.

Структура феррошпинели, которой является кобальтовый феррит, представляет собой плотную кубическую гранцентрированную упаковку ионов кислорода с замещением ионами железа и кобальта $1/8$ всех тетраэдрических и $1/2$ октаэдрических пустот. Неель предположил, что решётка шпинели состоит из двух подрешёток: одна образована ионами кобальта в тетраэдрических пустотах; вторая – в октаэдрических. У CoFe_2O_4 магнитные моменты подрешёток различны, поэтому Неель назвал его и подобные ему вещества ферримагнетиками. Элементарная ячейка состоит из 8 октантов (4 каждого типа подрешётки) с рёбрами, равными половине параметра ячейки, содержащими по одной структурной единице типа CoFe_2O_4 .



*Кристаллическая
решётка шпинели – две
соседние подрешётки*

Ю.Д.Третьяков в своей работе по ферритам (1967г.) исследовал условия, необходимые для получения шпинели, при синтезе из расплава окислов и соосаждении оксалатов. В системе Co-Fe-O рассматриваемая шпинель находится в термодинамическом равновесии с вюститом и гематитом. Фазовая диаграмма данной системы показывает, что для образования шпинели в интервале температур $[800-1000]^\circ\text{C}$ требуется существенное понижение парциального давления кислорода, в то время как при $[1200-1400]^\circ\text{C}$ она может быть получена даже в чистом кислороде. Вследствие того, что в системе имеется окислительно-восстановительное равновесие



возможно создание так называемой дефектной шпинели, которая и отвечает формуле $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$.

Экспериментальная часть

В нашей работе были тремя различными способами синтезированы порошки кобальтовых ферритов с различным содержанием кобальта.

Во всех трёх методах основными прекурсорами были кобальтоаммонийный шенит, соль Мора и железоаммонийные квасцы. Два из них (соли железа) были доступны в практикуме, а третий был получен самостоятельно.

Для получения кобальтоаммонийного шенита $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ были использованы семиводный сульфат кобальта $(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ и сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, насыщенные растворы которых были слиты при кипении, $(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ получившийся раствор был охлаждён, а осадок отфильтрован на стеклянном фильтре.

Термическое разложение смеси аммонийных сульфатов железа и кобальта (механическая гомогенизация)

Первый метод синтеза заключается в термическом разложении стехиометрической смеси кобальтоаммонийного шенита и железоаммонийных квасцов: смесь тщательно перетиралась, прокаливалась на газовой, затем на воздуходувной горелке, после чего спекалась в муфельной печи. Были получены 3 серии (каждая по 5 образцов), отличающиеся температурой и длительностью обжига: отожженные при 900С в течение 2 часов; при 1200С 2 часа; при 950С 12 часов.

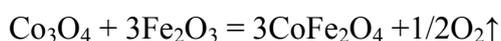


Прокаливание сульфатов на газовой горелке



Во время прокаливании сульфаты разлагались до оксидов:
 $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = 4\text{NH}_3\uparrow + 30\text{H}_2\text{O}\uparrow + 2\text{SO}_2\uparrow + \text{Co}(\text{SO}_4) + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – при прокаливании на газовой горелке
 $3\text{CoSO}_4 + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{Co}_3\text{O}_4 + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 12\text{SO}_2\uparrow + 11/2\text{O}_2\uparrow$ – при прокаливании на воздуходувной горелке

между которыми в печи происходила твёрдофазная реакция образования шпинели $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$:



Исходная смесь шенита и квасцов была бледно-розового цвета. При прокаливании её цвет изменялся в соответствии со схемой

бледно-розовый → сиреневый → жёлто-зелёный → бледно-жёлтый → красно-коричневый

Во время прокаливании, особенно прокаливании на воздуходувной горелке, активно выделялся газ (аммиак и пары воды во время прокаливании на газовой горелке; SO₂ и O₂ – на воздуходувной). После обжига при 900°C образец приобретал тёмно-коричневую окраску, а после обжига при 1200° С становился чёрным.

Соосаждение оксалатов железа и кобальта

Сливались горячие растворы кобальтового и железного (соли Мора) шенитов в мольном соотношении $n_{(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O} / n_{(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O} = n_{Co} / n_{Fe}$ и оксалата аммония, (при этом $3(NH_4)_2C_2H_2 + (NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + 2(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O = CoC_2H_2 \downarrow + 2FeC_2H_2 \downarrow + 6(NH_4)_2SO_4 + 18H_2O$)

осадок был отфильтрован на вакуумном фильтре и высушен спиртом. Раствор смеси шенитов имел малиновый цвет, который после того, как раствор прилили к раствору оксалата аммония, изменился на оранжево-жёлтый, выпавший осадок был ярко-жёлтым. Полученные оксалаты (отфильтрованный осадок) прокаливались на газовой горелке ($CoC_2H_2 \downarrow + 2FeC_2H_2 \downarrow + 9.5O_2 = CoO + Fe_2O_3 + 3H_2O + 6CO_2 \uparrow$), затем 2 часа в муфельной печи при 900°C ($CoO + Fe_2O_3 = CoFe_2O_4$). Было получено 5 образцов (1 серия) с разным соотношением железо/кобальт.



Высушенная смесь оксалатов кобальта и железа

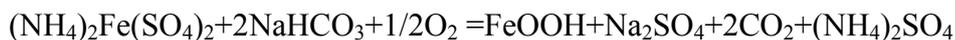
При прокаливании выделялся газ, а цвет смеси быстро изменялся на чёрный, каким образец и остался после обжига.



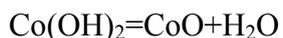
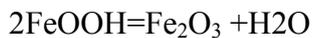
Отфильтрованные карбонаты в бумажном фильтре

Соосаждение карбонатов

Сухая смесь кобальтоаммонийного шенита, железоаммонийных квасцов и гидрокарбоната натрия (пищевой соды) в 10% избытке по сравнению с теоретическим расчётом порционно всыпалась в кипящую воду при постоянном перемешивании. При этом протекали реакции:



Из раствора выпадал осадок в форме зелёно-коричневых хлопьев, его декантировали дистиллированной водой до тех пор, пока проба матричного раствора не показала отсутствие сульфат-ионов (не дав осадка с растворимой солью бария)



Осадок отфильтровали на бумажном фильтре и высушили при комнатной температуре, затем прокалили на газовой горелке, затем поставили на 2 часа в муфельную печь на 900°C. Было получено 5 образцов.

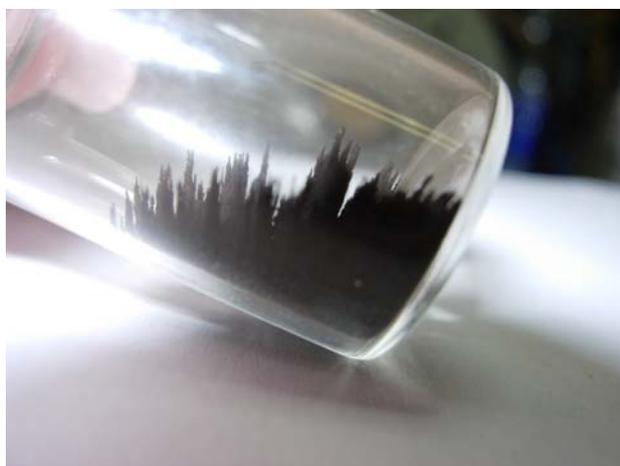
После того, как он высох, осадок стал коричневым, при прокаливании он быстро стал чёрным и больше не менялся, в том числе после обжига.

Магнитные свойства

Магнитные свойства

$\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ относится к ферромагнетикам, магнитно-твёрдым материалам, т.к. имеет структуру обращённой шпинели, поэтому теоретически он должен иметь коэрцитивную силу больше 800 А/м. Причём магнитные свойства ферритов с избытком окиси железа (недостатком кобальта), т.е. железо-кобальтовых ферритов, где часть Co^{2+} замещена на Fe^{2+} , должны отличаться от свойств стехиометрического феррита CoFe_2O_4 , с максимумом магнитной анизотропии, а следовательно, и коэрцитивной силы, в районе $X=0.8 - X=0.7$.

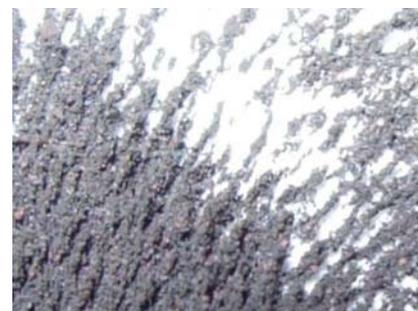
То, что синтезированные вещества были магнитны, можно было сказать по их поведению в магнитном поле: частицы ориентировались в соответствии с силовыми



Образец, отожжённый при 950С в течение 14 часов, в поле постоянного магнита

линиями, образец “ершился” и притягивался к магниту. Однако у различных образцов эти свойства проявлялись по-разному, точнее в разной степени: полученные термическим разложением сульфатов с последующим обжигом при 950С в течение 14 часов сильно притягивались к магниту, “ершились” и при перемещении магнита двигались вслед за ним без иного внешнего воздействия; остальные образцы слабо “ершились”, практически не притягивались к магниту, а для того, чтобы они сориентировались по силовым линиям,

приходилось потрясти образец в магнитном поле.



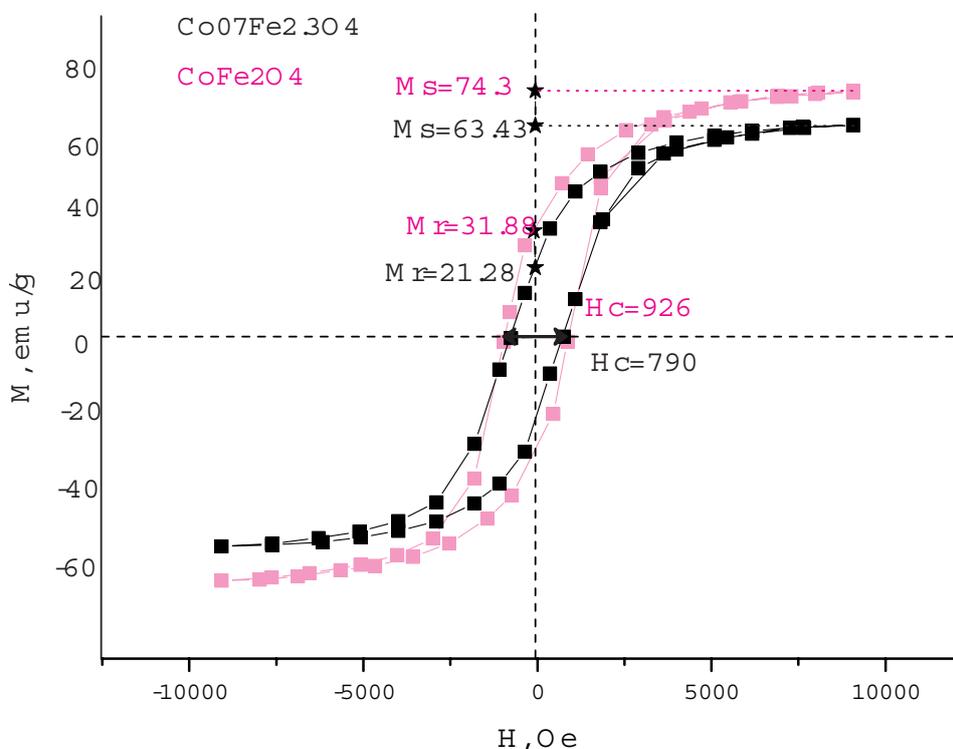
Образец, отожженный при 900С в течение 2 часов, в поле постоянного магнита

Магнитные измерения

Так как важнейшей характеристикой ферритов являются их магнитные свойства, на которых и основаны все их практические применения, в рамках анализа полученных веществ нами были проведены магнитные измерения с помощью весов Фарадея.

На приведённом графике изображены петли гистерезиса для образцов $X=0.7$ и $X=0$,

полученных разложением сульфатов с обжигом при 900°C . Из графика видно, что $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{2.3}\text{O}_4$ даже меньшую коэрцитивную силу, чем CoFe_2O_4 , также снизились величины намагниченности



, что означает смягчение

(понижение)

магнитных свойств.

Приведённый

график для

$\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{2.3}\text{O}_4$

полученного

тем же

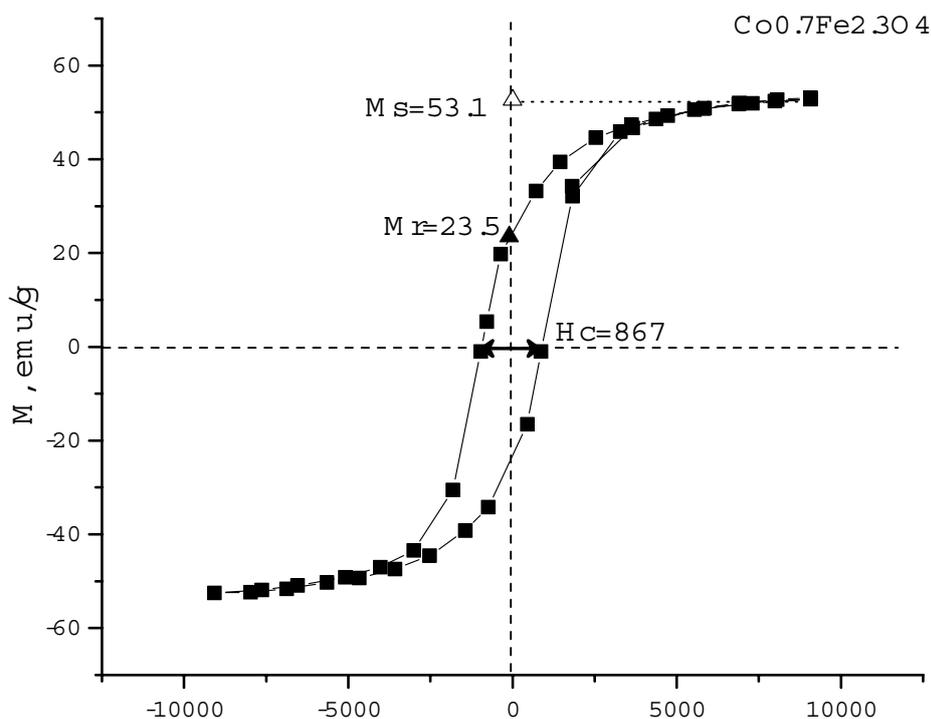
методом, но

уже с обжигом

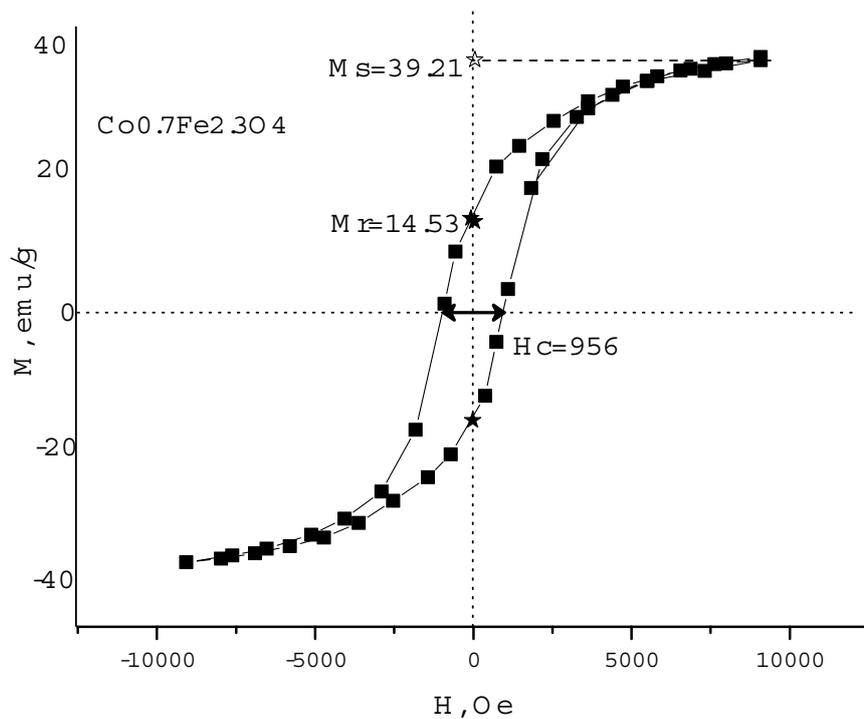
при 1200°C ,

показывает,

что магнитные

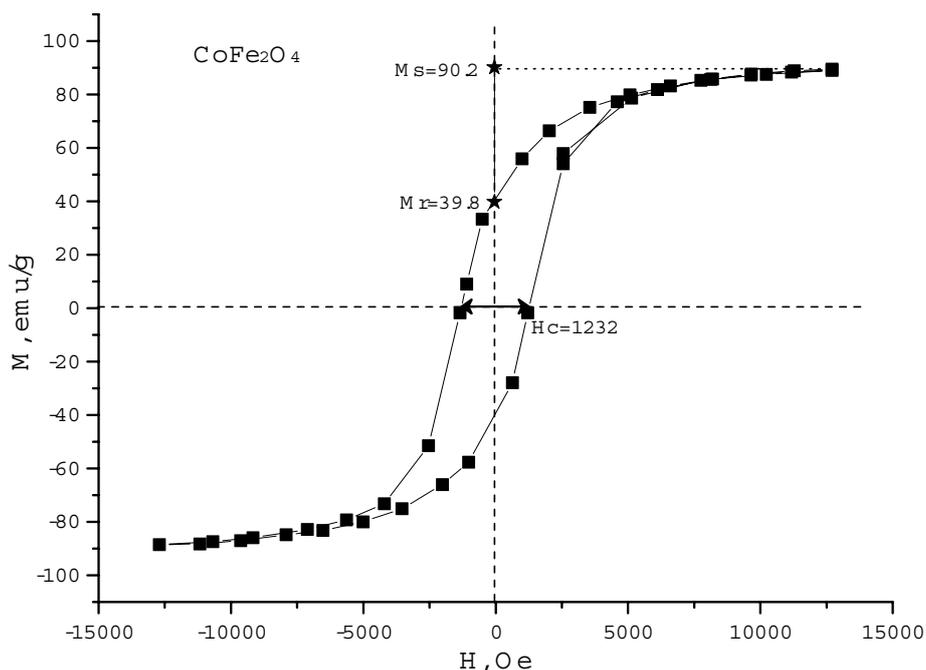


свойства вещества ещё больше снизились при обработке более высокой температурой.

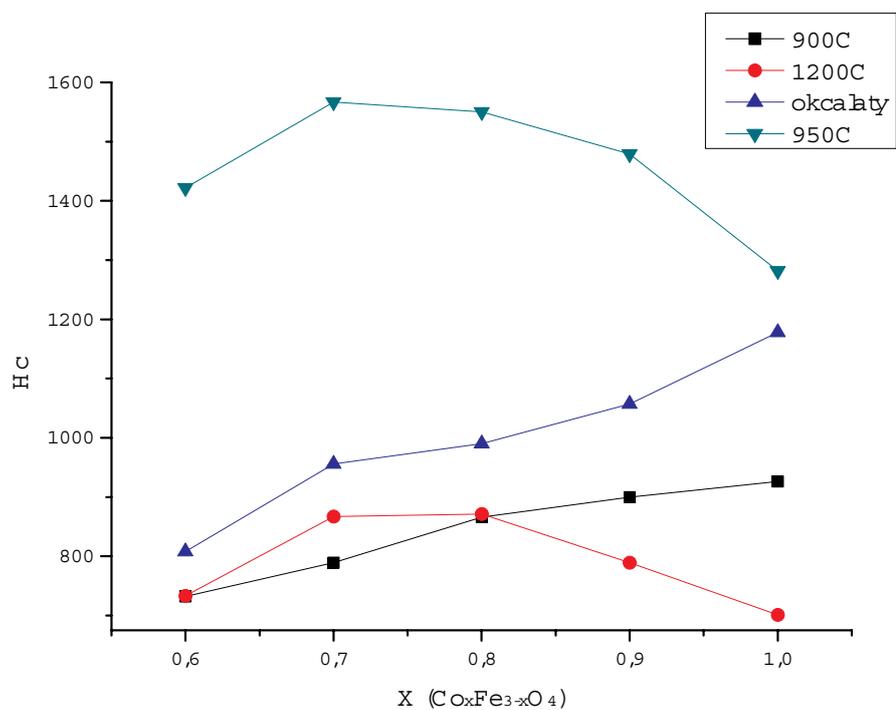


Графики для образцов, полученных соосаждением оксалатов и карбонатов (один из которых приведён) показывают практически линейную прямопропорциональную зависимость магнитных свойств от количества кобальта в смеси. Хотя намагниченность $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{2.3}\text{O}_4$, полученного таким способом, оказывается гораздо ниже намагниченности CoFe_2O_4 , синтезированного из расплава окислов, зависимости коэрцитивных сил этих образцов от состава смеси однотипны, но у образцов, полученных данным методом, H_c всегда больше. Скорее всего, это свидетельствует о том, что один из оксидов, Fe_2O_3 , в смеси оказался в избытке, т.е. оксалат кобальта осадился не полностью, возможно, образовав растворимый комплекс с оксалатом.

Самыми большими коэрцитивной силой и намагничённостью обладают образцы,



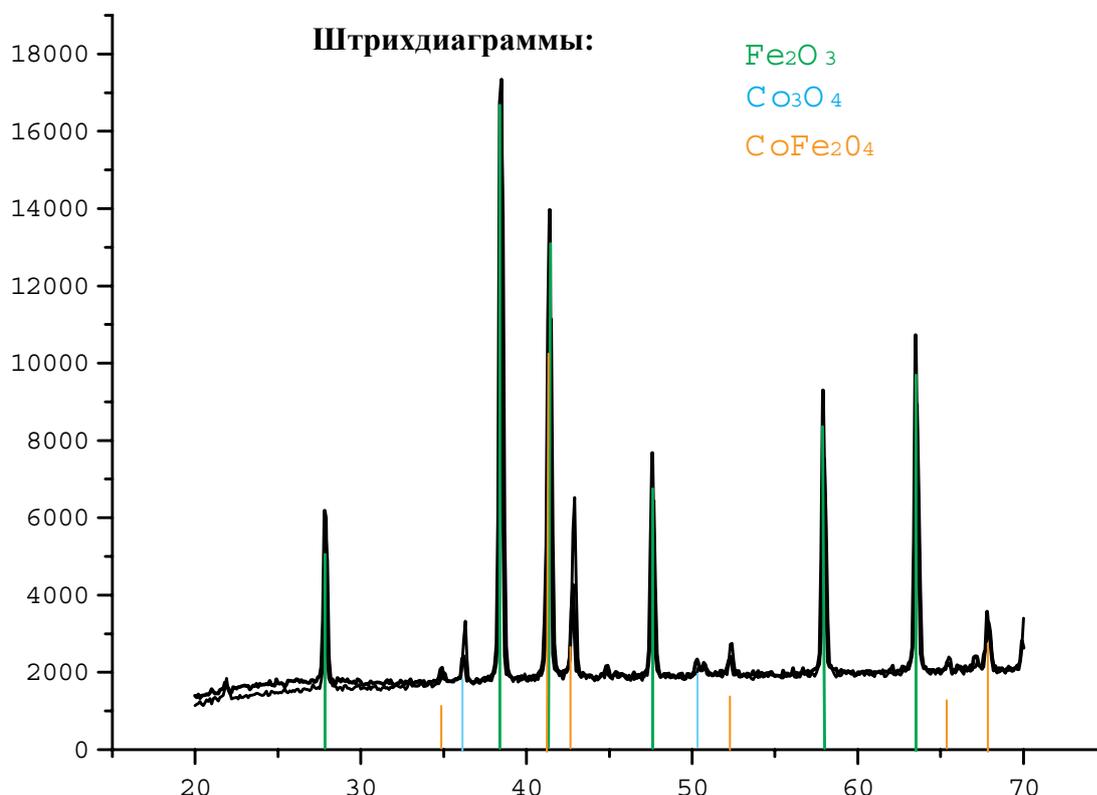
полученные термическим разложением сульфатов с последующим обжигом при 950С в течение 14 часов, что подтверждает первичные наблюдения. Кроме того, только в этой серии изменение магнитных свойств соответствовало литературным данным.



Зависимость коэрцитивной силы от количества кобальта в смеси

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ проводился при помощи камеры Гинье и дифрактометра ДРОН-3М.



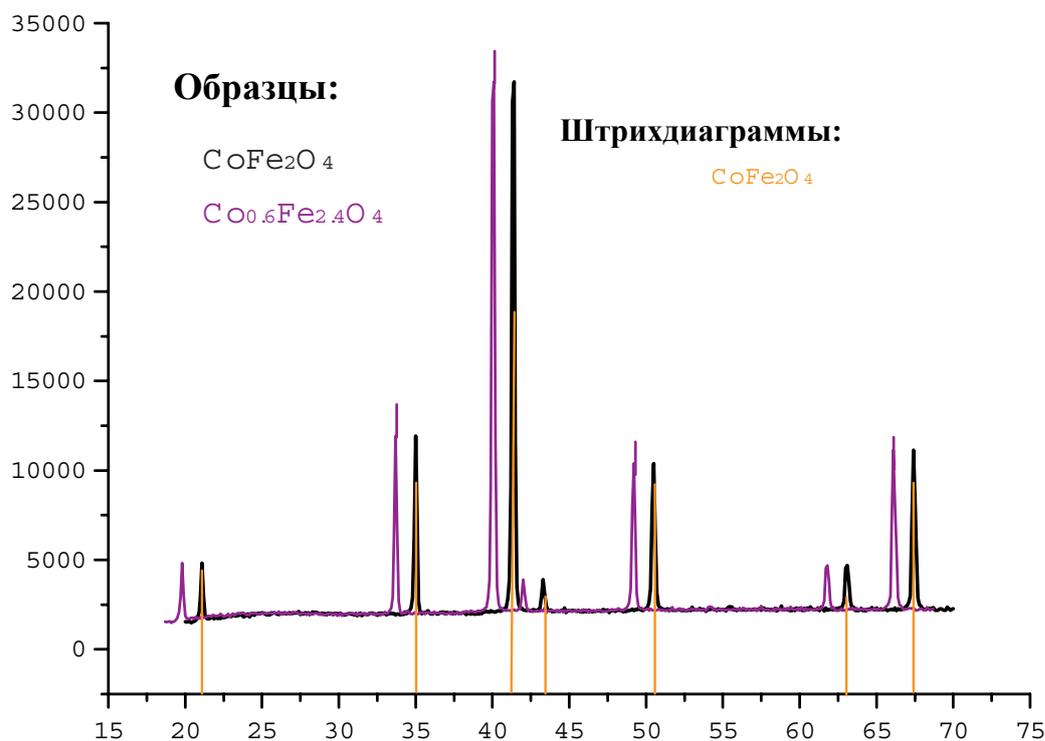
Рентгенограмма образцов $Co_{0.8}Fe_{2.2}O_4$ и $Co_{0.6}Fe_{2.4}O_4$ (т.к. графики сливаются, они представлены одним цветом), полученных прокаливанием сульфатов с отжигом при 900С

Приведённая рентгенограмма показывает, что образцы, полученные данным методом, представляют собой гематит (~75-80%) с примесью шпинели (~20%) и незначительной примесью оксида кобальта. Причём пики шпинели для всех образцов серии совпали друг с другом и со штрихдиаграммой $CoFe_2O_4$, что означает, что незначительное количество полученной шпинели является стехиометрической, т.е. максимально насыщенной по кобальту, что неудивительно, учитывая, что большая часть железа осталась в виде оксида α - Fe_2O_3 . Эти данные подтверждаются и рентгенограммой, полученной для этих образцов в камере Гинье.

Анализ серии, отожжённой при 1200С, был проведён только в камере Гинье. Он показал увеличение процентного содержания шпинели (~ до 40-60% у различных образцов), также

стехиометрической, и отсутствие окиси кобальта, однако доля гематита по-прежнему была значительна.

РФА “оксалатных” образцов показали наличие дефектной шпинели с примесью гематита, однако смещение относительно литературной рентгенограммы, свидетельствующее о нестехиометричности состава, наблюдалось даже у образца с соотношением кобальт/железо=1/2, соответствующем составу CoFe_2O_4 , причём смещение показывало значительный недостаток кобальта. Подобная картина наблюдалась и у “карбонатных” образцов.



Приведённый выше график был получен на дифрактометре ДРОН-3М для образцов, отожжённых при 950С в течение 14 часов. На графике видны только пики шпинели, которые с изменением состава образца смещаются, что тоже видно на примере рентгенограмм для предельных составов. Для данной серии образцов был также сделан анализ в камере Гинье, показавший наличие следового количества $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в качестве примеси, не обнаруженной на ДРОН-3М. Однако в целом РФА подтверждают друг друга.

Результаты

Результаты

Было получено 5 серий образцов.

Образцы, полученные методом механической гомогенизации с обжигом при 900С в течение 2 часов, оказались неоднородными. Об этом можно было судить по окраске веществ – они были тёмно-коричневыми, в то время как, судя по литературным данным, кобальтовые ферриты имеют чёрный цвет. Так как оксид кобальта тоже чёрный, был сделан вывод, что образцы содержали значительное количество оксида кобальта. Это подтвердили данные РФА, который показал, что образцы преимущественно состояли из гематита (~75-80%) с примесью шпинели (~20%) и даже содержали немного оксида кобальта. Это объясняет слабые магнитные свойства образцов, т.к. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ диамагнитен.

Отожженные при 1200С образцы также не были однофазны, хотя они уже содержали шпинель не в примесных количествах (~50%). Второй фазой по-прежнему был $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Несмотря на возросшее содержание шпинели, магнитные свойства образцов не только не выросли, но даже упали по сравнению с предыдущей серией.

Соосаждение оксалатов (как и соосаждение карбонатов) дало лучшие результаты: система осталась гетерогенной, но примесью оказался уже гематит, а шпинель составляла большую часть твёрдой фазы. В отличие от первых 2-х случаев, шпинель оказалась нестехиометрической, однако кобальта в ней содержалось даже меньше, чем мы рассчитывали. Скорее всего, это связано с образованием растворимых кобальтосодержащих комплексов при избытке оксалата аммония, из-за чего не весь кобальт выпадает в осадок в виде нерастворимого оксалата, т.е. соотношение Fe/Co смещается в сторону железа.

Образцы, полученные прокаливанием смеси сульфатов с обжигом при 950С в течение 14 часов, несмотря на следовые количества $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, присутствовавшие в них, можно было назвать гомогенными. Насколько мы можем судить, шпинели имели составы, близкие к теоретическим (в соответствии с которыми брались навески). Вещества имели сильные магнитные свойства, заметные невооружённым глазом при помещении образца в поле постоянного магнита, а также подтверждённые магнитными измерениями, проведёнными на весах Фарадея.

Разбито

Три фарфоровых тигля

Выводы

Обсуждение результатов

Самым быстрым способом получения кобальтовых ферритов оказалось соосаждение оксалатов, кроме того, при одинаковых условиях обжига этот метод даёт лучшие результаты, чем например механическая гомогенизация. Однако максимальная доля шпинели в полученных образцах не превышала 60%, а состав шпинели не удалось проконтролировать (во всех случаях она оказывалась стехиометрической, т.е. максимально насыщенной по кобальту), что не отвечает поставленным перед нами задачам, а значит, не позволяет назвать химическую гомогенизацию путём совместного осаждения оксалатов оптимальным способом синтеза кобальтовых ферритов с замещением кобальта железом.

Более трудоёмок метод механической гомогенизации, но именно он (при правильном выборе времени и температуры обжига) даёт наиболее точные результаты и наиболее чистые образцы с наилучшими магнитными свойствами.

Соосаждение карбонатов имеет тот же недостаток, что и соосаждение оксалатов, но это ещё и более длительный процесс, за счёт необходимости тщательного декантирования осадка, причём если промыть его недостаточно хорошо, конечное вещество будет содержать как примеси сульфаты и соли натрия, что, разумеется, отразится на свойствах вещества.

Эмпирически было доказано, что процесс обжига нельзя ускорить повышением температуры, т.к. при этом снижаются магнитные свойства веществ, а оптимальная температура обжига ~950С. Время обжига – не менее 14 часов, возможно, его увеличение позволит получать даже более чистые вещества.

Возможное развитие темы

Студентам, которые будут работать с данной системой после нас (если такие найдутся), мы советуем поэкспериментировать с временем отжига и уточнить оптимальную для получения чистых веществ температуру. Также можно повторить попытки синтезировать дефектную шпинель методами химической гомогенизации, варьируя количества оксалата аммония (в случае соосаждения карбонатов – соды), т.е. сделать то, что мы не успели. Удачи!

Использованная литература

1. Д.О.Чаркин, А.И.Баранов, П.С.Бедоносов “Начала химического эксперимента”, Москва 2006г.
2. Ю.Д.Третьяков “Термодинамика ферритов”, Ленинград 1967г.
3. Ю.Д.Третьяков, Н.Н.Олейников, В.А.Граник “Физико-химические основы термической обработки ферритов”, Москва 1973г.
4. Г.А.Смоленский, В.В.Леманов “Ферриты и их техническое применение”, Ленинград 1975г.
5. Л.Неель, Нобелевские лекции по физике, 1970г.
6. Ю.А.Брусенцов, А.М.Минаев “Основы физики и технологии оксидных полупроводников”, Тамбов 2002г.
7. А.Вест “Химия твёрдого тела”, 1988г.
8. Справочник химика, том 3, 1965г.
9. Л.М.Ковба, В.К.Трутнов “Рентгенофазный анализ”, 1976г.
10. Л.И.Рабкин, С.А.Соскин, Е.П.Эбштейн “Ферриты”, 1968г.

Благодарности

В завершение хочется выразить огромную благодарность Дмитрию Дмитриевичу Зайцеву за неоценимую помощь в работе, моральную поддержку, терпение, чувство юмора и просто за то, что он был самым лучшим на свете руководителем!

А также мы выражаем признательность А.Г.Вересову, А.И.Жирову, Ю.М.Кореневу, Галине Давыдовне и Сергею Геннадиевичу.

