

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова

Отчёт по десятинедельному практикуму

Синтез шпинелей

$\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Выполнили: Бородинов Н.С., студент I курса ФНМ МГУ;

Поляков А.Ю., студент I курса ФНМ МГУ.

Научный руководитель: Жиров А.И., к.ч.н., доцент.

Москва

2007

Оглавление

1. Введение	3
2. Литературный обзор	3
2.1. Магнитные свойства веществ	3
2.2. Шпинели	4
3. Методика эксперимента	6
4. Результаты исследований	8
4.1. Рентгенофазовый анализ	8
4.2. Магнитные измерения	10
5. Выводы	12
6. Материальный баланс	13
7. Благодарности	13
8. Наши пожелания	13
9. Литература	14

1. Введение

В наше время трудно назвать какую-либо отрасль техники, в которой в той или иной форме не применялись бы магнитные материалы. Развитие радио- и электротехники, ядерной и космической техники требует магнитных материалов с совершенно новыми свойствами. Поэтому в разных странах мира, в том числе и в России, интенсивно ведутся синтез и исследования магнитоупорядоченных веществ, на базе которых создаются новые, более совершенные магнитные материалы.

Одними из перспективных магнитных материалов являются ферриты, среди которых следует особо выделить кобальтовые и цинковые ферриты, имеющие структуру шпинели. Интерес, проявляемый к ним до настоящего времени, основывается как на их широком практическом применении, так и значении для фундаментальных исследований.

В рамках десятинедельного практикума был проведён синтез шпинелей, образующихся в системе $\text{CoO-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$.

Цель данной работы состояла в получении ряда шпинелей состава $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, где $0 \leq x \leq 1$, изучении их фазового состава в зависимости от особенностей метода синтеза и изучении их магнитных свойств.

В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

1. Синтез прекурсоров;
2. Термическое разложение прекурсоров – химическая гомогенизация;
3. Отжиг образцов в муфельной печи;
4. Визуальный магнитный анализ;
5. Рентгенофазовый анализ полученных шпинелей;
6. Измерение магнитных свойств (снятие петли гистерезиса) шпинелей.

2. Литературный обзор

2.1. Магнитные свойства веществ

Все вещества в природе можно считать магнетиками, так как они обладают определенными магнитными свойствами и соответствующим образом взаимодействуют с внешним магнитным полем. В течение длительного времени магнетики классифицировались по внешним признакам, прежде всего по их поведению в неоднородном магнитном поле, при этом выделялись следующие основные типы магнетиков: диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики. К настоящему времени установлено, что кроме указанных трех групп следует выделять еще три: антиферромагнетики, ферримагнетики и суперпарамагнетики. [1]

Подробно следует рассмотреть ферримагнетики, к которым относятся рассматриваемые в данной работе шпинели.

Ферримагнетики – вещества, в которых в отличие от парамагнетиков имеет место самопроизвольное упорядочение ориентации магнитных диполей. Ниже определенной температуры (точки Кюри) магнитные моменты соседних атомов (ионов), образующих две или несколько магнитных подрешеток, антипараллельны (или более сложно ориентированы в пространстве), но не скомпенсированы, в результате чего эти вещества обладают самопроизвольной намагниченностью. [1,2]

Ферримагнетизм (этот термин был введен в 1948 году Л. Неелем) – наиболее общий случай магнитоупорядоченного состояния. Ферромагнетизм и антиферромагнетизм являются частными случаями ферримагнетизма. В случае ферромагнетизма магнитные спины параллельны, в случае антиферромагнетизма антипараллельны и одинаковы. [3]

Ферримагнетики намагничиваются во внешнем магнитном поле, обладают остаточной намагниченностью, а выше точки Кюри переходят в парамагнитное состояние. Они имеют доменную структуру.

Ферримагнетики используют для изготовления постоянных магнитов, в ЭВМ (при создании элементов памяти), в радиотехнике, СВЧ технике; из ферримагнетиков производят сердечники колебательных контуров, дроссели, трансформаторы, магнитные антенны и т.д. [4]

2.2. Шпинели

Наиболее обширную группу среди ферримагнетиков составляют ферриты, имеющие структуру шпинели.

Шпинели (от лат. *spina* – шип, терновник: по форме кристаллов) – минералы класса сложных оксидов общей формулы AB_2O_4 , где $A - Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$; $B - Al^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}$. Шпинели представляют собой системы твердых растворов, тип кристаллической решетки которых одинаков для широкого разнообразия катионов A и B ; в пределах каждого изоморфного ряда смесимость минералов полная, между членами различных рядов – ограниченная. В зависимости от содержания преобладающего катиона B различают группы: алюмошпинели, ферришпинели, хромошпинели, титаношпинели, ванадиошпинели и т.д. [3,5]

Шпинели кристаллизуются в кубической сингонии, образуя, главным образом, октаэдрические кристаллы. Элементарная ячейка включает 32 аниона кислорода, которые образуют плотнейшую кубическую упаковку с 64 тетраэдрическими (катионы занимают 8) и 32 октаэдрическими (занимают 16) пустотами. Распределение катионов по пустотам

может меняться. Необходимо различать два крайних случая такого распределения. В нормальной шпинели, которая определяется формулой AB_2O_4 , катионы занимают такие позиции, что ионы А находятся в тетраэдрических позициях, а ионы В – в октаэдрических. В обращённой шпинели половина ионов В находится в тетраэдрических позициях, а ионы А и оставшиеся ионы В занимают октаэдрические позиции, причём это распределение может быть как статистическим, так и упорядоченным. Принято обозначать обращённую шпинель формулой $B(AB)O_4$. Кроме крайних случаев возможно промежуточное распределение катионов по позициям. Иногда катионное распределение меняется с изменением температуры. Для описания промежуточных шпинелей введён параметр γ (степень обращённости), который определяется как доля катионов А, находящихся в октаэдрических позициях. [2]

Синтезированные в данной работе шпинели характеризуются формулой $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. При $x=0$ такая шпинель ($CoFe_2O_4$), имеет структуру обращённой шпинели, а чистый феррит цинка ($x=1$) при комнатной температуре представляет собой нормальную шпинель. При образовании смешанных ферритов, путём частичного замещения ионов Co^{2+} на Zn^{2+} происходит постепенный переход от структуры обращённой шпинели к нормальной шпинели, т.к. введение катионов цинка в тетраэдрические позиции приводит к вытеснению катионов Fe^{3+} из них в октаэдрические узлы. Структуры нормальной (а) и обращённой (б) шпинелей показаны на рисунке 1.

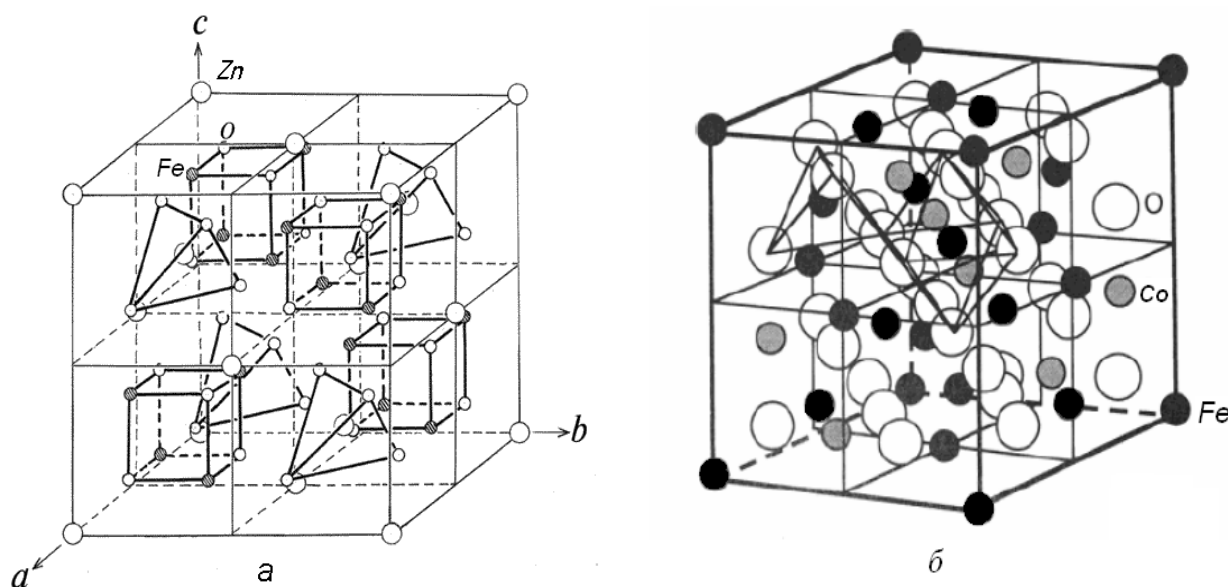


Рис. 1. Структуры шпинелей: а – нормальная шпинель ($ZnFe_2O_4$);
б – обращённая шпинель ($CoFe_2O_4$).

Все шпинели отличаются высокой твердостью (5-8 по шкале Мооса), термической и химической стойкостью. Большинство шпинелей растворимы в концентрированных кислотах и все растворимы в растворах KHSO_4 и Na_2CO_3 . Нормальные шпинели имеют низкую электропроводность, обращенные – высокую. Плотность, параметры кристаллической решетки и другие свойства шпинелей зависят от состава и распределения катионов. [3]

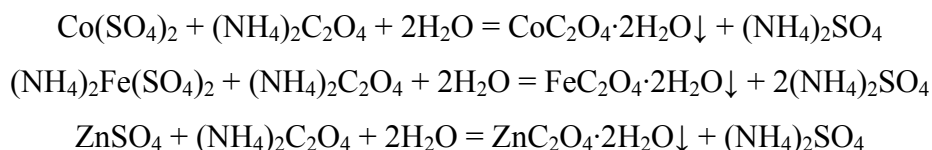
Ферритовые шпинели лежат в основе разнообразных магнитных материалов и диэлектриков, используемых для изготовления элементов запоминающих устройств ЭВМ.

3. Методика эксперимента

Как отмечалось выше, в данной работе требовалось получить шпинели состава $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, где $0 \leq x \leq 1$.

На основании работы студенток Н. Ярошинской и С. Корнейчук «Синтез шпинели $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ », а также работы Павленко А. и Шестакова М. «Получение и исследование шпинели $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ » была выбрана оксалатная методика. [6,7]

Согласно оригинальной методике, по реакциям



авторами были получены химически гомогенизированные образцы оксалатов. Однако результаты магнитных измерений и РФА указывали на низкое содержание шпинели. Это дало повод утверждать, что из-за различий в растворимости оксалатов железа и кобальта количества железа и кобальта в смеси осадков после соосаждения расходятся со стехиометрией в сторону избытка железа. Поэтому в настоящей работе использовалось раздельное осаждение оксалатов. С его помощью были получены прекурсоры – сухие весовые формы кристаллогидратов оксалатов соответствующих металлов ($\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Это было осуществлено сливанием горячих растворов, полученных из кристаллогидратов растворимых солей металлов (в частности, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), с насыщенным раствором оксалата аммония. При этом происходили вышеупомянутые реакции. Полученные осадки дигидратов оксалатов железа, кобальта и никеля были декантацией отделены от маточного раствора, затем промыты дистиллированной водой

до отрицательной реакции на сульфат-анион с BaCl_2 , отфильтрованы на вакуумной воронке (с промывкой этанолом) и высушены сушильным шкафу.

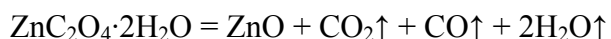
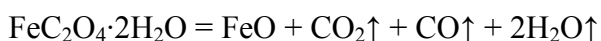
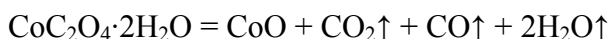
Готовые весовые формы были смешаны в определённом соотношении, для дальнейшего получения конкретных образцов шпинелей. Массы навесок оксалатов для получения каждого образца представлены в таблице 1.

Таблица 1

Массы навесок прекурсоров (расчёт произведён на 0.008 моль конечной шпинели)

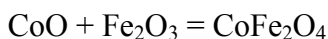
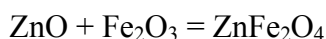
Образец	Массы весовых форм, г		
	$\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
CoFe_2O_4	0	1.44	0.73125
$\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.1515	1.44	0.585
$\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.303	1.44	0.43875
$\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.3788	1.44	0.3658
$\text{Co}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.4545	1.44	0.2925
$\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.606	1.44	0.14625
ZnFe_2O_4	0.7575	1.44	0

Навески были отожжены в алундовых тиглях на газовой горелке. Этой стадии соответствуют следующие химические превращения:



Визуальным признаком окончания реакции послужило окончание выделения газов и изменения цвета образцов.

После отжига на газовой горелке образцы были помещены в муфельную печь для отжига в течение двух часов при температурах 900°C и 1200°C . При этих условиях происходит спекание оксидов с образованием шпинелей, например:



После отжига в печи образцы были переданы на рентгенофазовый анализ и магнитные измерения.

Рентгенофазовый анализ проводился на аппарате Rigasi (химический факультет МГУ). Магнитные измерения были проведены на весах Фарадея Трусовым Львом Артёмовичем.

4. Результаты исследований

Перед проведением инструментального анализа был проведён визуальный магнитный анализ образцов – качественное определение поведения магнитных частиц в поле постоянного магнита. Следует заметить, что все полученные образцы притягивались постоянным магнитом, а образцы, отожжённые при 1200°C, притягивались намного сильнее, чем образцы, подвергнутые обжигу при 900°C. Образцы с высоким содержанием кобальта взаимодействовали с магнитом сильнее, чем образцы с высоким содержанием цинка. Кроме того, были исследованы оксиды до отжига, они тоже притягивались магнитом сходно с образцами, отожжёнными при 900°C.

4.1. Рентгенофазовый анализ

В ходе работы был проведён рентгенофазовый анализ нескольких образцов, отожжённых при 900°C, а также образца CoFe_2O_4 , отожжённого при 1200°C. Результаты анализа представлены на примере некоторых образцов на рисунках 2,3,4.

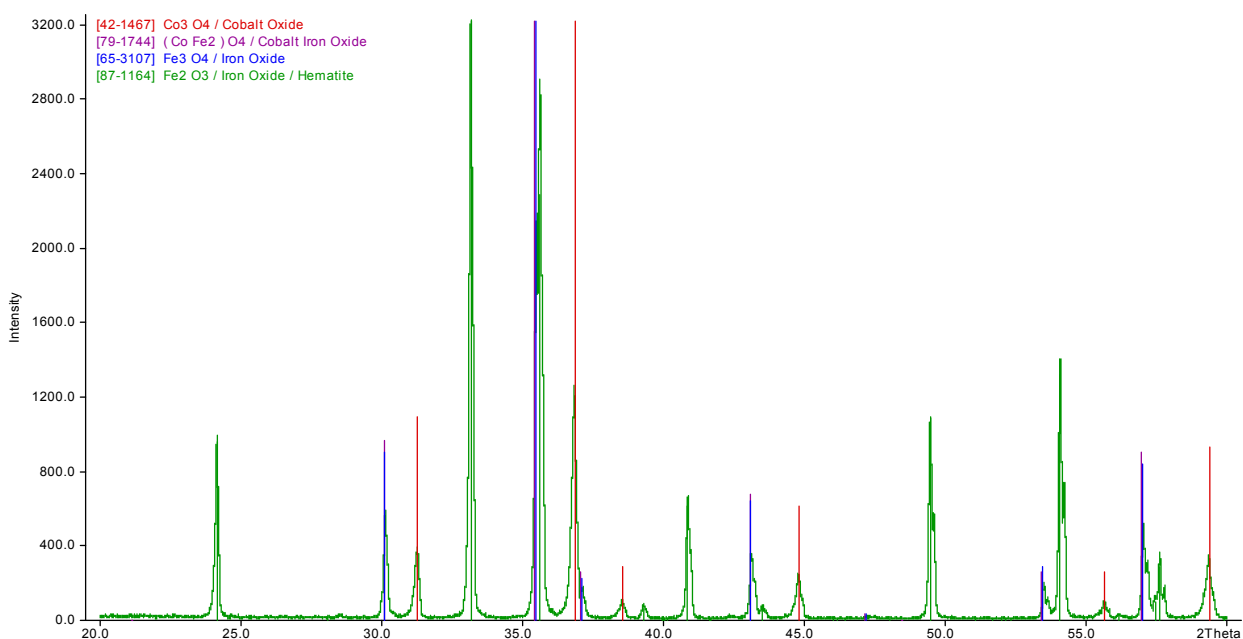


Рис. 2. Рентгенограмма образца CoFe_2O_4 , отожжённого при 900°C в течение 2 часов.

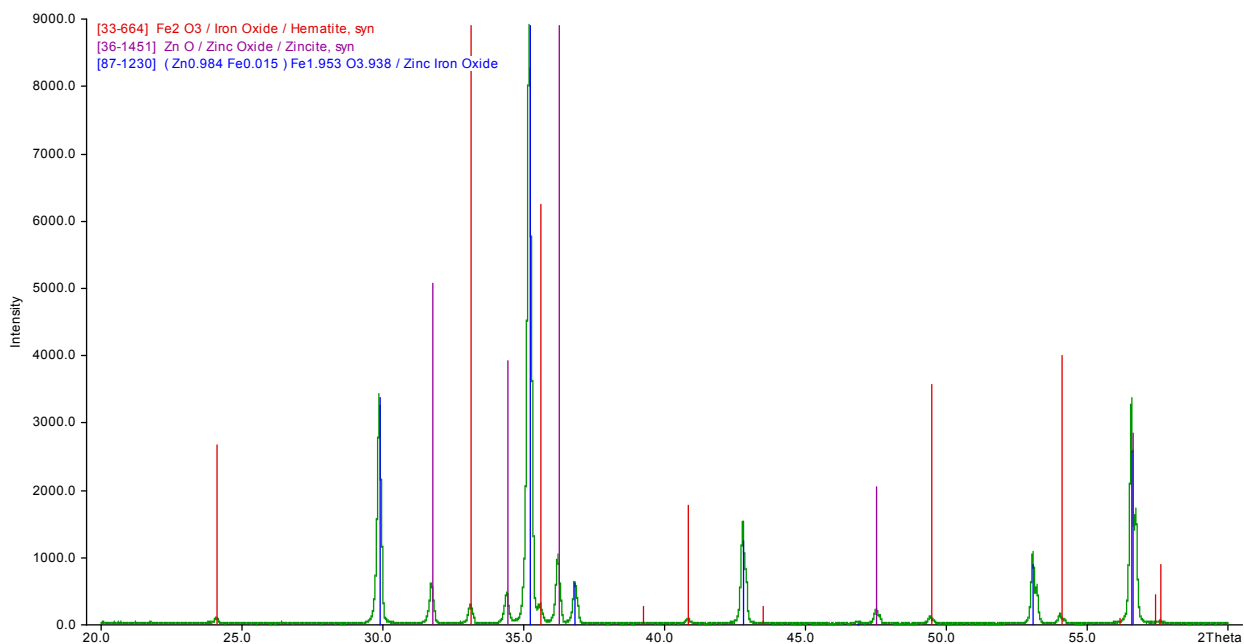


Рис 3. Рентгенограмма образца ZnFe_2O_4 , отожжённого при 900°C в течение 2 часов.

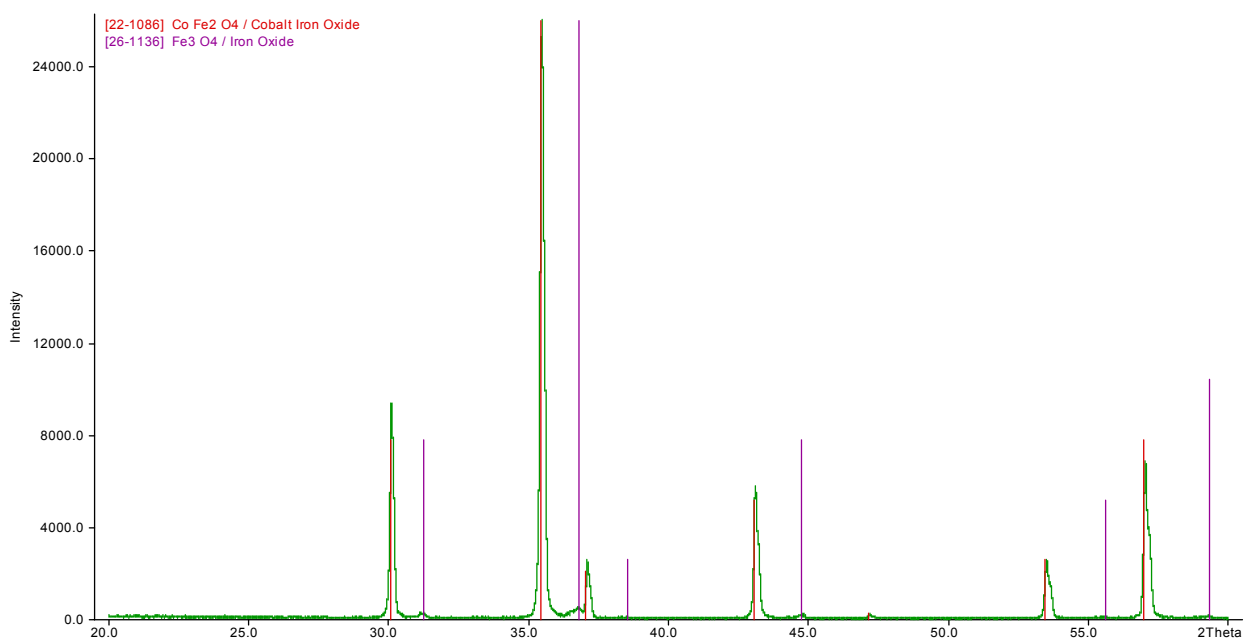


Рис.4. Рентгенограмма образца CoFe_2O_4 , отожжённого при 1200°C в течение 2 часов.

Как видно из рисунков 2,3 шпинели, отожжённые при 900°C , сильно загрязнены оксидными фазами (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и CoO на рис.1 и Fe_2O_3 и ZnO на рис.2), а также имеют небольшие отклонения от ожидаемого стехиометрического состава, т.е. при отжиге реакция образования шпинели прошла не полностью.

Напротив, образец, отожжённый при 1200°C (рис. 4), почти полностью состоит из шпинельной фазы с незначительной примесью Fe_3O_4 .

На основании данных визуального и рентгенофазового анализа для магнитных измерений были отобраны несколько образцов, отожжённых при 1200°C .

4.2. Магнитные измерения

В ходе магнитных измерений был определён магнитный гистерезис шпинелей CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, отожжённых при 1200°C . Они изображены на рисунках 5,6,7.

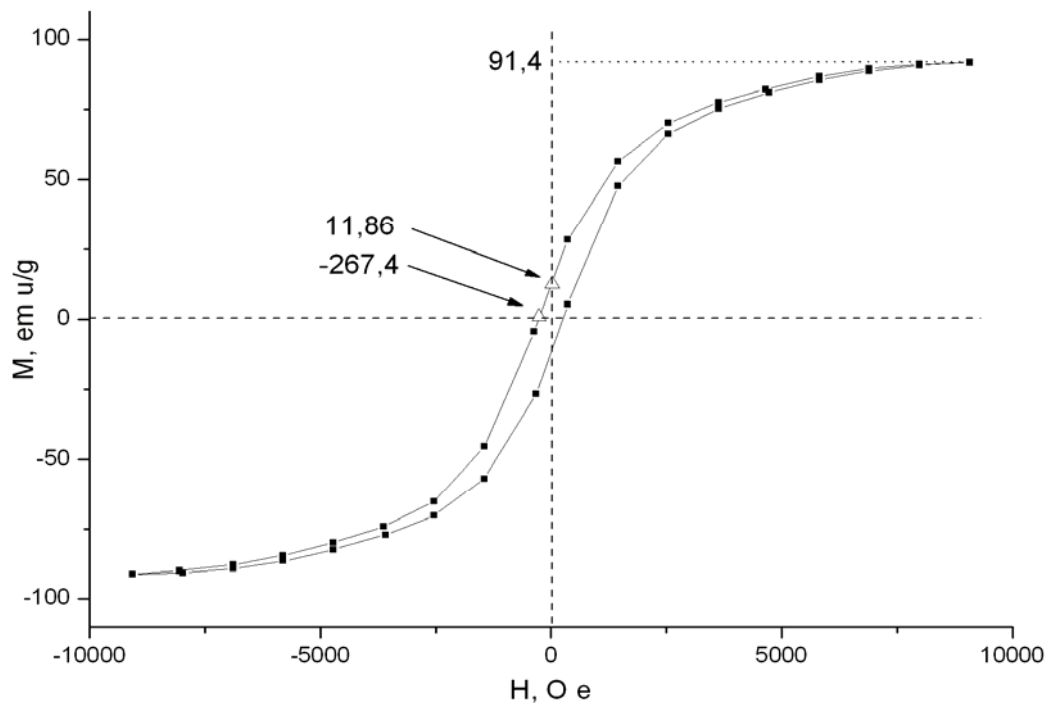


Рис.5. Магнитный гистерезис шпинели CoFe_2O_4 .

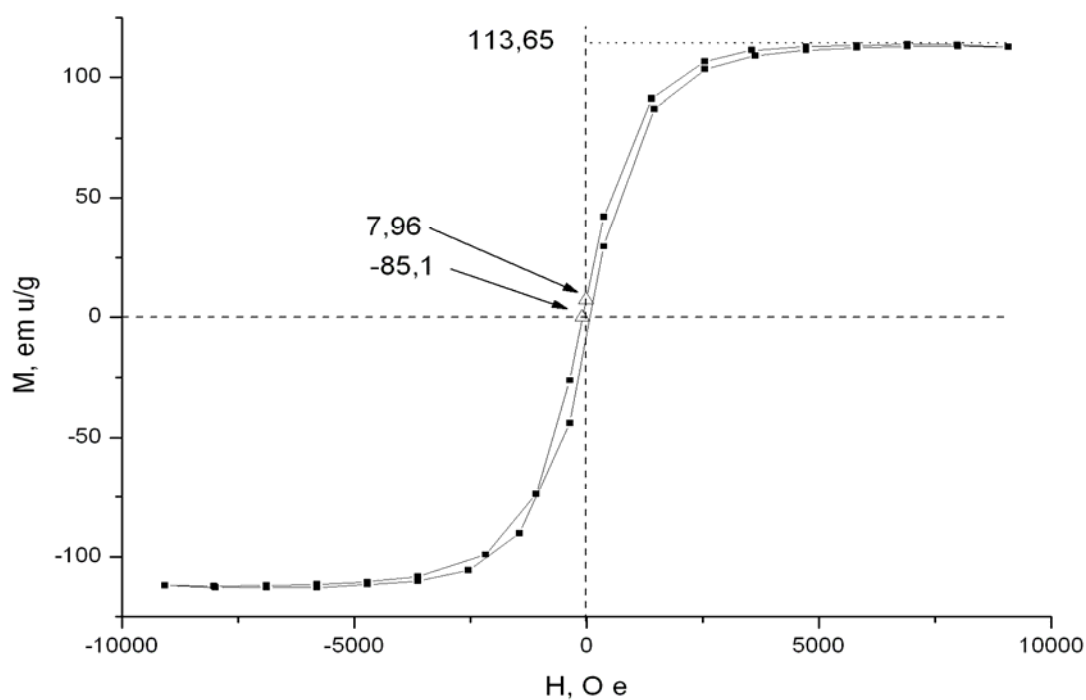
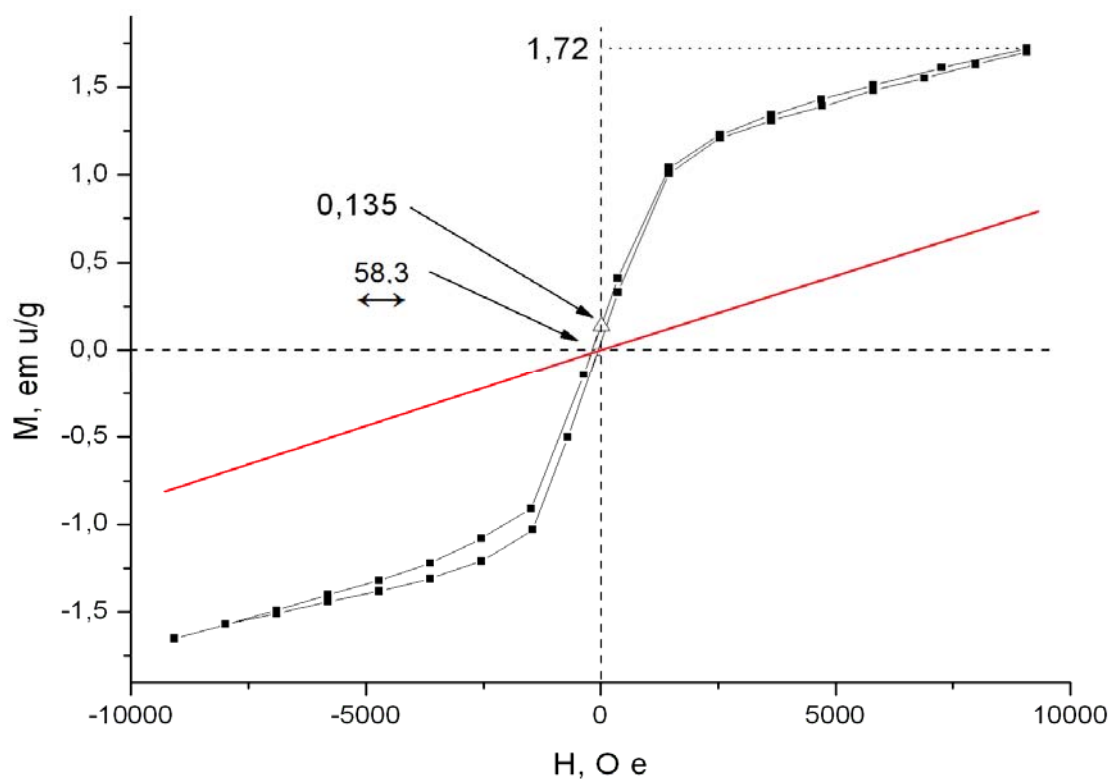


Рис. 6. Магнитный гистерезис шпинели $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Рис. 7. Магнитный гистерезис шпинели ZnFe_2O_4 .

Следует отметить, что все исследованные образцы являются магнитомягкими магнитными веществами.

По петлям гистерезиса были рассчитаны коэрцитивная сила, предельная и остаточная намагниченность веществ. Эти данные приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Магнитные характеристики исследованных образцов

Образец \ Параметр	Коэрцитивная сила (H_K), Oe	Предельная намагниченность (M_s), emu/g	Остаточная намагниченность (M_R), emu/g
CoFe_2O_4	267,4	91,4	11,86
$\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	85,1	113,65	7,96
ZnFe_2O_4	58,3	1,72	0,135

Максимальную предельную намагниченность имеет смешанная шпинель состава $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, предельная намагниченность кобальтового феррита на 20% меньше, а цинкового – почти в 10 раз меньше. Это соответствует литературным данным, согласно которым при повышении мольной доли цинка в ряду шпинелей $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

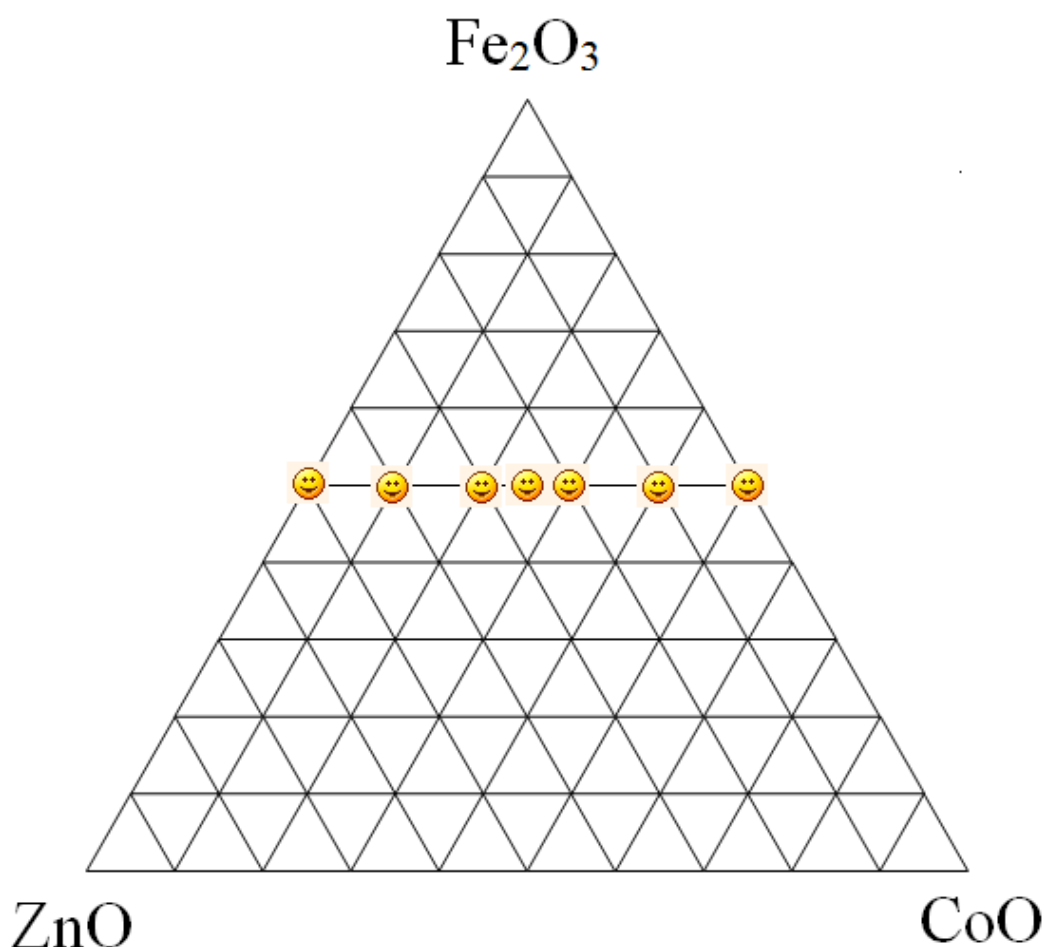
намагниченность сначала растёт, при $Zn_{0.4-0.5}$ имеет максимум, после чего уменьшается почти до нуля ($ZnFe_2O_4$ парамагнитен).

Остаточная намагниченность и коэрцитивная сила монотонно убывают при увеличении доли цинка в шпинели.

Отдельный интерес представляет график 7, на котором изображена петля магнитного гистерезиса образца $ZnFe_2O_4$. В связи с его нетривиальной формой было выдвинуто предположение, что он является линейной комбинацией линейного графика парамагнетика (собственно цинкового феррита) и петли магнитного гистерезиса материала, обладающего ферримагнитными свойствами. Наиболее вероятными ферримагнетиками в данном случае являются примесные оксиды железа ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4). На рис. 7 красным цветом отмечена предполагаемая прямая намагниченности $ZnFe_2O_4$. Таким образом, данные анализа поддаются объяснению.

5. Выводы

1. В ходе проделанной работы было синтезировано 7 шпинелей в системе $\text{CoO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$, их составы отмечены на треугольной диаграмме.



2. Проведён рентгенофазовый анализ полученных образцов, который показал, что наиболее полно реакция образования шпинелей при отжиге протекает при выдерживании образцов при 1200°C в течение 2 часов.
3. Произведены магнитные измерения полученных веществ. Был снят магнитный гистерезис некоторых образцов, при этом установлено, что наибольшей предельной намагниченностью обладает образец смешанной шпинели $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, в то время как предельная намагниченность и коэрцитивная сила падают монотонно.

6. Материальный баланс

Разбито: 1 стеклянная палочка.

7. Благодарности

Мы очень признательны нашему научному руководителю Жирову Александру Ивановичу за комплексную поддержку, Третьякову Юрию Дмитриевичу за бесценное руководство по практикуму, а также Кореневу Юрию Михайловичу, Зайцеву Дмитрию Дмитриевичу, Гаршеву Алексею Викторовичу, Вересову Александру Генриховичу за неоценимую помощь в проведении синтезов; Дорофееву Сергею Геннадьевичу за проведение отжига образцов, Трусову Льву Артемовичу и Васильеву Александру Витальевичу за проведение магнитных измерений, сотрудникам практикума; Чекановой Анастасии за помощь в проведении рентгенофазовых исследований; студентам Самойловой Наталии, Сибгатуллину Артёму, Слесареву Александру, Смирнову Евгению, Ширяеву Михаилу за помощь и творческую поддержку при написании отчёта.

8. Наши пожелания

Продолжателям этой работы мы бы предложили более детально исследовать свойства шпинелей на наметившейся прямой (см. диаграмму), особенно в плане магнитных исследований. Кроме того, можно продвинуться по составам в сторону увеличения содержания железа или попытаться получить магнитотвёрдые ферриты путём допирования шпинелей различными катионами. Также следует уточнить данные рентгенофазового анализа и, при необходимости, увеличить время отжига. Желаем удачи!

9. Литература

1. «Магнитные материалы и элементы», А.А. Преображенский, Е.Г. Бишард. М.: «Высшая школа», 1986.
2. «Химия твёрдого тела. Теория и приложения», А. Вест, перевод А.Р. Кауля и И.Б. Куценка, под редакцией Ю.Д. Третьякова. М.: «Мир», 1988.
3. «Химическая энциклопедия», гл. редактор И.Л. Кнунянц. М.: «Советская энциклопедия», 1988.
4. «Химический энциклопедический словарь», гл. редактор И.Л. Кнунянц. М.: «Советская энциклопедия», 1983.
5. «Начала химического эксперимента», А.И. Баранов, П.С. Бердоносов, Д.О. Чаркин. М.: Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, 2005.
6. «Синтез шпинели $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$. Отчёт по десятинедельному практикуму», Н. Ярошинская, С. Корнейчук. М.: Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006.
7. «Получение и исследование шпинели $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Отчёт по десятинедельному практикуму», А. Павленко, М. Шестакова. М.: Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006.
8. «Практикум по неорганической химии», В.А. Алёшин, К.М. Дунаева, А.И. Жиров и др., под редакцией Ю.Д. Третьякова. М.: «Академия», 2004.
9. «Справочник химика», гл. редактор Б.П. Никольский. М., Лен.: «Химия», 1966.