

## Отчёт по десятинедельному практикуму

*Синтез и исследование  
гексаферритов стронция состава  
 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrAlFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$*

Выполнили студенты I курса  
Соболь Александр  
Воронин Олег

**Научные руководители:**

Жиров А.И.  
Трусов Л.А.  
Брылёв О.А.  
Григорьева А.В

## Содержание:

1. Введение	3
2. Литературный обзор	4
3. Синтез и анализ образцов	7
I    Оксалатное осаждение	7
II   Гидрокарбонатное соосаждение	9
III  Золь-гель метод	11
4. Исследование магнитных свойств образцов	14
5. Пожелания и благодарности	16
6. Список использованной литературы.	17

## **Введение**

В ходе практикума нам было предложено синтезировать гексаферрит стронция различными методами, исследовать его магнитные свойства, влияние замещающих элементов (Al и Cr) на магнитные свойства и параметры решетки. Основной целью работы являлось приобретение навыка работы с оборудованием лаборатории, реактивами; обучение работе с обработкой данных с использованием программного обеспечения (WinXPow, Origin). В ходе работы были получены соединения  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrAlFe}_{11}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ . Для получения использовались следующие методы:

- Оксалатное осаждение
- Гидрокарбонатное соосаждение
- Золь-гель метод

Синтезированные вещества были проанализированы на рентгеновском дифрактометре и на весах Фарадея.



## Магнитная структура

Ионы железа в структуре гексаферрита расположены в пяти различных кристаллографических позициях: двух октаэдрических, двух тетраэдрических и одной тригонально-бипирамидальной. Взаимодействие между ионами железа может быть как ферромагнитным, так и антиферромагнитным. В блоках S магнитные моменты ионов железа упорядочены так же, как и в шпинели, т. е. спины четырёх ионов в октаэдрических позициях антипараллельны спинам двух ионов в тетраэдрических позициях. На основании анализа суперобменных взаимодействий был сделан вывод о магнитной структуре R-блоков: моменты иона в бипирамидальной позиции и трёх ионов в октаэдрических окружениях должны быть параллельны, а моменты двух других ионов в октаэдрах – антипараллельны результирующей намагниченности шпинельного блока. В результате, гексаферриты M-типа имеют ферромагнитную структуру с пятью подрешетками атомов железа.

**Таблица 2.1.1.** Позиции атомов железа в структуре гексаферрита M-типа.

Позиция	Направление спина	Окружение	Структурный блок	Количество
12k	↑	октаэдр	R-S	6
4f <sub>1</sub>	↓	тетраэдр	S	2
4f <sub>2</sub>	↓	октаэдр	R	2
2a	↑	октаэдр	S	1
2b	↑	бипирамида	R	1

Исходя из того, что каждый из атомов железа в структуре гексаферрита характеризуется магнитным моментом  $5 \mu_B$  при 0 К, суммарный момент на одну формульную единицу равен  $20 \mu_B$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Гексаферриты характеризуются положительными значениями константы магнитокристаллической анизотропии  $K_1$  выше  $10^6$  эрг/см<sup>3</sup> ( $10^5$  Дж/м<sup>3</sup>), а константы более высоких порядков пренебрежимо малы, что означает наличие сильной одноосной магнитокристаллической анизотропии. Ось лёгкого намагничивания направлена вдоль оси с кристаллической решётки. Намагниченность насыщения гексаферритов при комнатной температуре имеет значение 380 Гс, а удельная намагниченность насыщения составляет около 70 эме/г ( $70 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$ ), точка Кюри находится вблизи 740 К. Коэрцитивная сила изменяется в широких пределах в зависимости от состава и микроструктуры материала. Типичные промышленные образцы обладают коэрцитивной силой в 2400 – 3300 Э ( $190 - 260 \text{ кА/м}$ ), однако для

материалов на основе высокодисперсных порошков она может превосходить 6300 Э (500 кА/м).

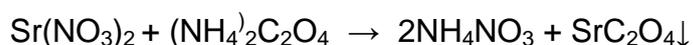
Магнитные свойства гексаферритов во многом определяются ионами железа в бипирамидальной позиции. Они несут нескомпенсированный магнитный момент, а также играют решающую роль в создании одноосной магнитокристаллической анизотропии в кристалле. Атом в этой позиции не зафиксирован в центре бипирамиды, а совершает быстрые диффузионные переходы между двумя тетраэдрами, формирующими бипирамиду, и очень чувствителен к замещениям соседнего катиона  $M^{2+}$ . Этим также можно объяснить заметные различия свойств бариевых, стронциевых и свинцовых гексаферритов. Однако также считается, что при объяснении магнитокристаллической анизотропии ферритов необходимо учитывать вклад всех подрешеток железа.

Гексаферриты – перспективный материал будущего.

## Синтез образцов

### I Оксалатное осаждение

Метод оксалатного получения гексаферрита стронция основан на нерастворимости солей щавелевой кислоты ионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Используя в качестве реактивов соль Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , нитрат стронция  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и оксалат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , мы провели следующие реакции в водных растворах:



Полученные смеси были отфильтрованы на стеклянном фильтре, осадки промыты (дистиллированной водой и спиртом), высушены в сушильном шкафу при  $110^\circ\text{C}$ .

Затем полученные порошки твердых оксалатов  $\text{SrC}_2\text{O}_4$  и  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  были перетерты вместе и прокалены на горелке для удаления остатков воды, и частичного разложения оксалатов, а затем были отожжены в печи при температурах  $900^\circ\text{C}$  на 2 и 24 часа,  $1100^\circ\text{C}$  на 2 и 24 часа и  $1200^\circ\text{C}$  на 2 часа.

Уравнения полного разложения оксалатов:



Суммарное уравнение получения гексаферрита стронция:

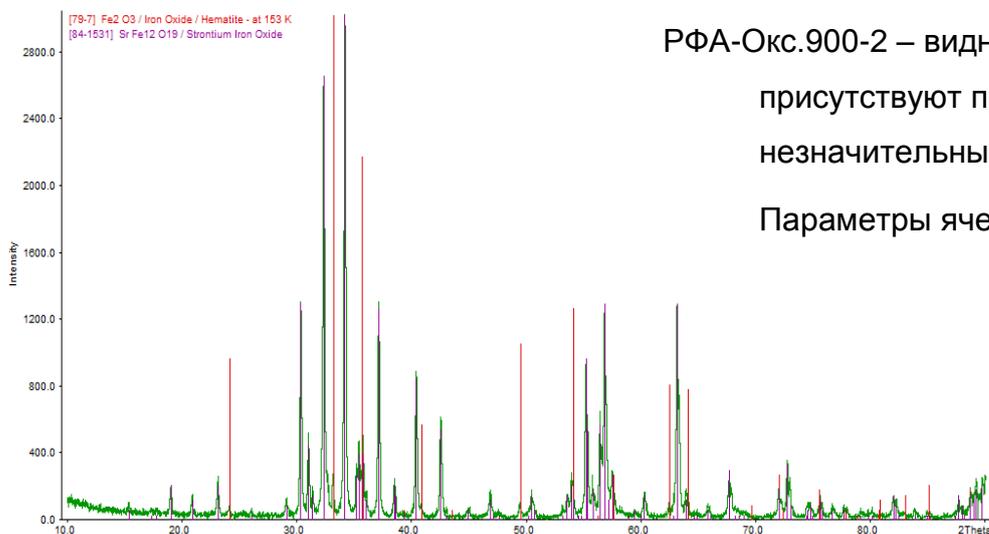


Расчёты велись на получение 2,128 грамм конечного вещества:

Вещество	Молярная масса, г/моль	Количество вещества, моль	Масса вещества, грамм
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	1064	0,002	2,128
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	284	0,002	0,568
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	392	0,024	9,408

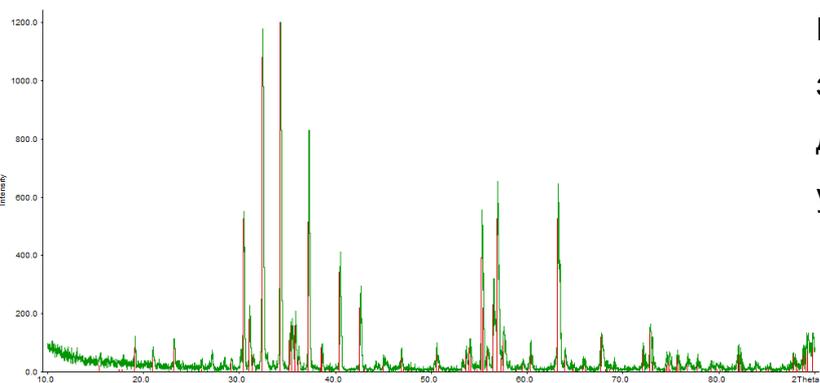
Таблица 1. Данные о взятых реактивах и полученном веществе.

Ниже приведены данные рентгенофазового анализа образцов, отожженных при 900 градусах (2 и 24 часа), 1100 градусах (2 и 24 часа), 1200 градусах (2 часа). Из них можно сделать вывод о том, получили ли мы одну фазу или смесь нескольких.

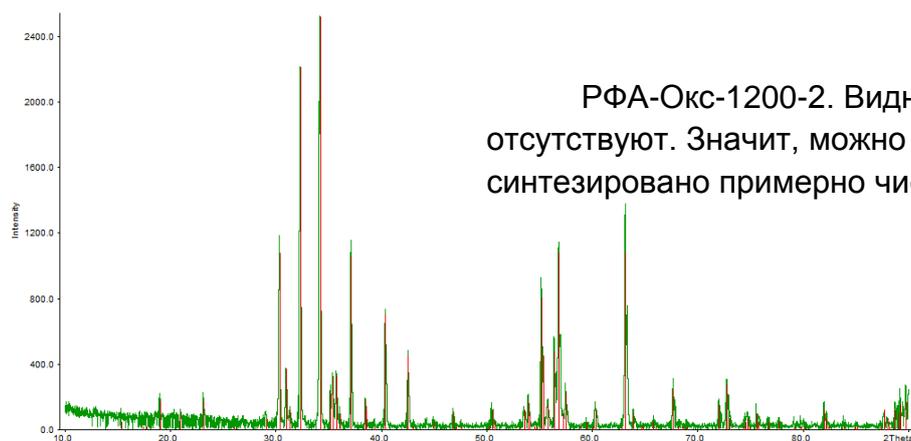


РФА-Окс.900-2 – видно, что кроме гексаферрита присутствуют примеси гематита (хоть и незначительные).

Параметры ячейки:  $a=5.8832\text{\AA}$ ;  $c=23.042\text{\AA}$



РФА-Окс.900-24 – пики гематита выражены значительно слабее, т.е.при более длительном обжиге степень превращения увеличивается. Параметры идентичные.



РФА-Окс-1200-2. Видно что сигналы примесей отсутствуют. Значит, можно утверждать, что нами синтезировано примерно чистое вещество

## II Гидрокарбонатное соосаждение

В методе гидрокарбонатного соосаждения используется реакция реагентов и гидрокарбонатом аммония. В результате образуется нерастворимый карбонат стронция и гидроксид железа (III). Для эксперимента мы брали нитраты стронция и железа (соль Мора не подойдет, т.к. образуется нерастворимый сульфат стронция), только вместо оксалата аммония использовали гидрокарбонат аммония.

Метод называется *соосаждением*, т.к. сначала мы получили раствор обоих нитратов, а затем прилили его к горячему раствору избытка гидрокарбоната аммония при постоянном перемешивании на магнитной мешалке.

В результате были проведены реакции:



Затем, используя бумажный фильтр, получаем выделенный осадок смеси гидроксида железа (III) и карбоната стронция. Преимущество соосаждения над отдельным осаждением состоит в том, что в растворе частицы распределены между собой более равномерно, чем в механически перемешанной смеси. То есть осадок полученный из общего раствора более гомогенизирован и при отжиге получится более чистый гексаферрит.

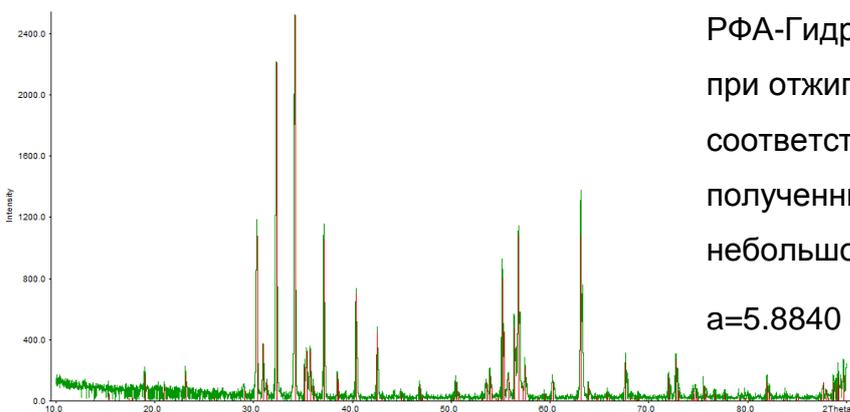
В этот раз расчет велся на 1,064 грамм конечного вещества:

Вещество	Молярная масса, г/моль	Количество вещества, моль	Масса вещества, грамм
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	1064	0,001	1,064
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	284	0,001	0,284
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404	0,012	4,848

Таблица 2. Данные об используемых реагентах и полученном веществе

Полученную твердую смесь высушили в шкафу, затем прокалили на горелке для удаления воды и частичного разложения веществ. Затем поставили на отжиг при температуре 1200 градусов.

Ниже приведена рентгенограмма образца.



РФА-Гидрокарб.-1200-2. Гидрокарбонатный метод при отжиге на 1200 даёт «чистые» пики, которые соответствуют  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ; параметры решетки полученные при обработке отличаются лишь с небольшой погрешностью:

$a=5.8840 \text{ \AA}$ ;  $c=23.05 \text{ \AA}$

### III Золь-гель метод

Золь-гель методом был получен незамещенный гексаферрит стронция, а также замещенные алюминием ( $\text{SrAlFe}_{11}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrAl}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ ) и хромом ( $\text{SrCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ ). Здесь в качестве реагентов использовались твердые нитраты стронция, железа, алюминия и хрома, а также твердая лимонная кислота для создания полимерной матрицы. Золь-гель метод позволяет добиться более равномерного распределения частиц (степени гомогенизации), а также получения частиц гексаферритов меньшего размера по сравнению с другими методами.

Для получения матрицы лимонной кислоты мы брали соотношение *Лимонная кислота*:  $(\text{Sr}^{2+} + y\text{X}^{3+} + (12-y)\text{Fe}^{3+}) = 3:1$ , где X - это  $\text{Cr}^{3+}$  или  $\text{Al}^{3+}$ .

Вначале были приготовлены заготовки для растворов нитратов стронция, железа и замещающих элементов. К твердым солям мы добавили такое количество воды, которое необходимо для образования насыщенного раствора при  $80^\circ\text{C}$ , затем добавили твердую лимонную кислоту и поставили нагреваться на песчаной бане для растворения лимонной кислоты и образования геля. Получается густая вязкая жидкость

Рис 1.

Гель



Затем при нагревании геля на горелке он начинает образовывать вязкие пузыри, которые с течением времени поднимаются все выше и выше. В какой-то момент они начинают «лезть» из тигля и нужно

подносить пламя горелки сверху и с боков тигля для соприкосновения огня и пузырей, таким образом мы их как бы прожигаем. При этом гель начинает значительно увеличиваться в объемах и вылезает из тигля, меняя цвет с алого на пепельно-серый.

Рис. 2

Застывший гель

Затем мы собираем сие безобразие, перетираем его в ступке и прокаливаем на горелке для отделения остатков органических веществ. После ставили на отжиг при



температурах 900 и 1200 градусов.

Вещество	Молярная масса, г/моль	Количество вещества, моль	Масса вещества, грамм
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	1064	0,001	1,064
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	284	0,001	0,284
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404	0,012	4,848

Таблица 3. Данные о веществах в синтезе  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

Вещество	Молярная масса, г/моль	Количество вещества, моль	Масса вещества, грамм
$\text{SrAlFe}_{12}\text{O}_{19}$	1035	0,001	1,035
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	284	0,001	0,284
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404	0,011	4,444
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375	0,001	0,375

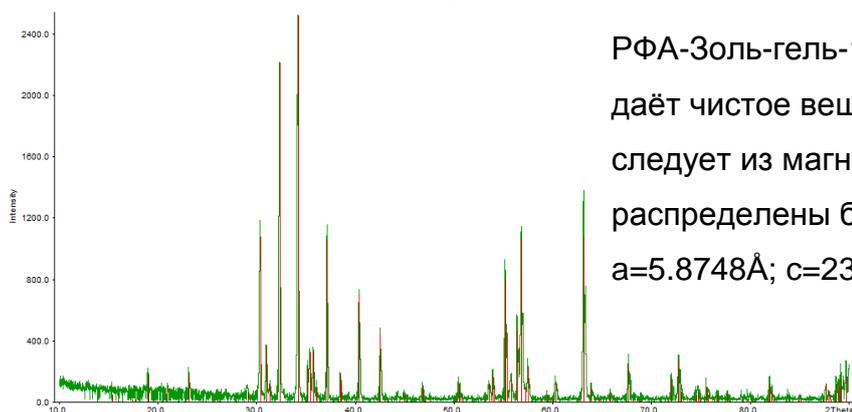
Таблица 4. Расчет веществ для синтеза  $\text{SrAlFe}_{11}\text{O}_{19}$

Вещество	Молярная масса, г/моль	Количество вещества, моль	Масса вещества, грамм
$\text{SrCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$	1056	0,001	1,056
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	284	0,001	0,284
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404	0,01	4,04
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	346	0,002	0,692

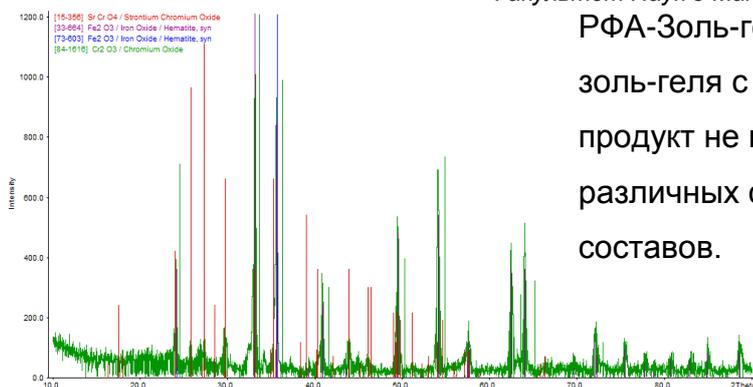
Таблица 5. Расчет веществ для синтеза  $\text{SrCr}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$

Масса лимонной кислоты во всех случаях составляла 7,488 грамм.

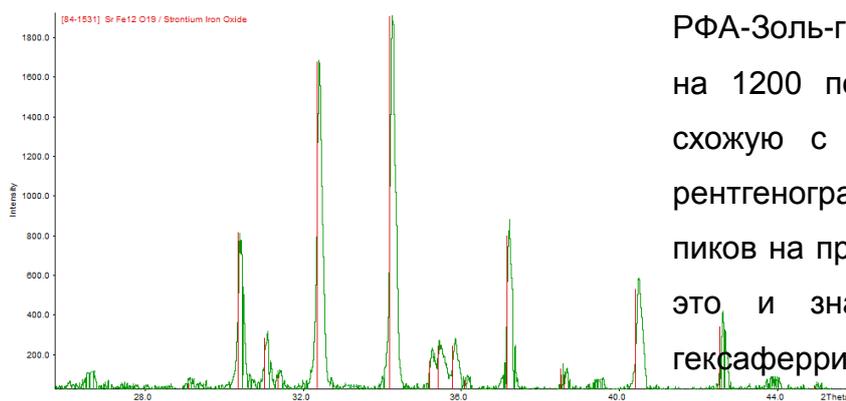
Рентгенограммы полученных при отжиге образцов



РФА-Золь-гель-1200-2. Золь-гель метод,  
даёт чистое вещество, без примесей. Причем как  
следует из магнитных свойств, частицы  
распределены более равномерно. Параметры:  
 $a=5.8748\text{\AA}$ ;  $c=23.042\text{\AA}$



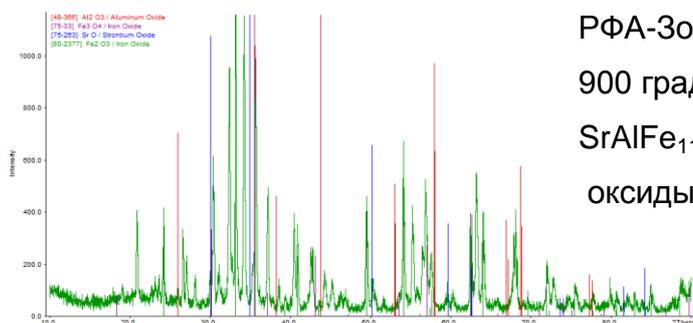
РФА-Золь-гельCr-900-2. При двухчасовом обжиге золь-геля с замещением на хром, конечный продукт не получился, вместо этого вышла смесь различных смешанных оксидов разнообразных составов.



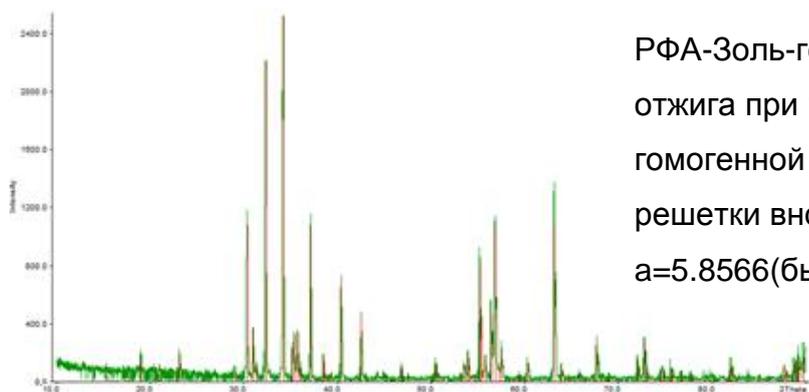
РФА-Золь-гельCr-1200-2. А вот при отжиге на 1200 получается вещество, имеющее схожую с незамещенным гексаферритов рентгенограмму, но со смещением всех пиков на примерно один и тот же градус. А это и значит получение замещенного гексаферрита

Параметры решетки:

$$a=5.8212(5.8832); c=22.8912(23.042)$$



РФА-Золь-гельAl-900-2. Вновь видим, что отжига 900 градусов вновь не хватает для образования  $SrAlFe_{11}O_{19}$ . Образуются различные смешанные оксиды



РФА-Золь-гельAl-1200-2. Как и в случае с хромом, отжига при 1200 хватило для образования гомогенной фазы  $SrAlFe_{11}O_{19}$ . Параметры решетки вновь уменьшились:

$$a=5.8566(\text{было } 5.8832); c=22.9553(\text{было } 23.042)$$

## Исследование магнитных свойств

Нами были проведены исследования магнитных свойств некоторых полученных образцов с помощью весов Фарадея.

При введении магнитного образца в поле на него действует выталкивающая (втягивающая) сила. Эта сила связана с удельной магнитной восприимчивостью  $\chi$ , массой  $m$  образца, помещённого в неоднородное магнитное поле с напряжённостью  $H$  и градиентом напряжённости:  $F_z = \chi mgH \partial H / \partial z$ . Если образец имеет достаточно малый линейный размер, так что на всём его протяжении выполняется условие  $\partial H / \partial z = \text{const}$ , то можно с помощью чувствительных весов измерить силу  $F$  в направлении оси  $Z$  и рассчитать магнитную восприимчивость. Такой способ измерения  $\chi$  получил название метода Фарадея.

Приведем график зависимости намагниченности образца от напряженности внешнего магнитного поля. Образуется типичная для ферромагнетиков петля гистерезиса, т.е. наличие намагниченности в отсутствие внешнего поля, а также коэрцитивной силы. Нас интересуют значения удельной намагниченности насыщения и значение коэрцитивной силы.

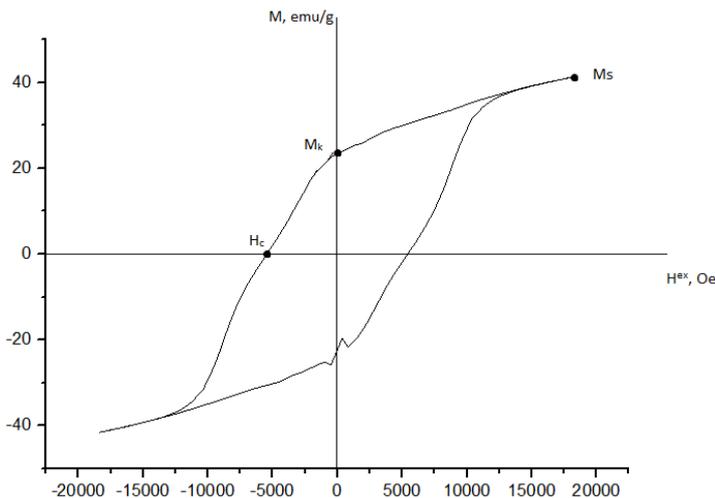


Рис.3

График  $H^{\text{external}} - M$  для образца  $\text{SrAlFe}_{11}\text{O}_{19}$  (золь-гель, 1200 градусов, 2 часа)

$m=0,65\text{mg}$

$H_c=6350\text{ Oe}$

$M_s=9,02198\text{ emu/g}$

Приведем сводную таблицу магнитных свойств некоторых образцов:

Вещество	Метод получения	Температура обжига	Длительность обжига	$H_c$
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	Оксалатный	900	24	2865
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	Оксалатный	1100	2	4050
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	Золь-гель	1200	2	4650
$\text{SrAlFe}_{11}\text{O}_{19}$	Золь-гель	1200	2	6350

*Таблица 6. Зависимость магнитных свойств от способов получения и состава*

Видно, что коэрцитивная сила увеличивается в ряду гексаферритов при увеличении температуры обжига, а также при использовании золь-гель метода, позволяющего достичь большей степени гомогенизации. Замещение алюминием привело к сильному росту коэрцитивной силы, что хорошо согласуется с литературными данными.

## *Пожелания и благодарности*

- Слушайте **ВСЕ** указания руководителей практикума (особенно Александра Ивановича) и к тому же пытайтесь в них разобраться. Перед тем как что-нибудь смешивать, нагревать, мыть или фильтровать (в первые разы) лучше тоже спросить преподавателя.
- Не останавливайтесь на достигнутых результатах и не пропускайте занятия – всегда можно найти, что исследовать.
- Соблюдайте технику безопасности, будьте осторожны в работе с горячими объектами и со стеклом.
- Распределите время подготовки отчета: в последних сутках 24 часа, но если разбить их на 2-3 недели, то вам не придется сидеть ночь без сна, печатая текст и обрабатывая рентгенограммы.

Мы от всей души благодарим сотрудников практикума Смирнова Евгения Васильевича, Береговой Галине Давыдовне за предоставленное помещение практикума и реактивы; Дорофееву Сергею Геннадьевичу за проведение отжига образцов; Брылеву Олегу Александровичу, Григорьевой Анастасии Вадимовне и, особенно, Жирову Александру Ивановичу за ценные вопросы и советы по проведению экспериментов; Ширяеву Михаилу за помощь в обработке рентгенофазового анализа. Также мы благодарим Трусова Льва Артемовича за консультации по свойствам полученных гексаферритов и за предоставление оборудования лаборатории магнитных материалов. Особое спасибо Паклёнкову Владу за измерение магнитных свойств образцов.

### *Список использованной литературы:*

1. Практикум по неорганической химии (под руководством Третьякова Ю.Д.) .  
Издательский центр «Академия», 2004.
2. Справочник химика. Т.3. М.: Химия, 1965.
3. Вест А. “Химия твердого тела”, 1988г.
4. Отчеты студентов I курса ФНМ по десятинедельному практикуму.
5. H. Luo a, B.K. Rai a, S.R. Mishra a,n, V.V. Nguyen b, J.P. Liu b  
“Physical and magnetic properties of highly aluminum doped strontium ferrite nanoparticles prepared by auto-combustion route”
6. Трусов Л.А. “Синтез из оксидных стекол и свойства субмикро- и наночастиц гексаферрита стронция”
7. Зайцев Д.Д. “Синтез магнитных субмикрокомпозитов на основе  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  из оксидных стекол”
8. Казин П.Е., Кульбакин И.В. “Методы исследования магнитных свойств материалов”