

Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

Отчёт по десятинедельному практикуму

*Исследование способов получения и
свойств гексаферритов стронция состава*

$SrFe_{12}O_{19}$, $SrCrFe_{11}O_{19}$, $SrCr_{0,5}Fe_{11,5}O_{19}$

Студентов 1 курса:

Городилова Ильи

Карабаджака Эмила

Научные руководители:

Трусов Л. А.

Жиров А. И.

Брылёв О. А.

Григорьева А. В.

Москва 2014

Оглавление:

1. Цель.....	3
2. Обзор литературы.....	4
1) Структура гексаферрита.....	4
2) Магнитная структура.....	5
3. Экспериментальная часть.....	7
1) Оксалатное осаждение.....	7
2) Гидрокарбонатное соосаждение.....	8
1. $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	8
2. $\text{SrCrFe}_{11}\text{O}_{19}$ с NaHCO_3	9
3. $\text{SrCrFe}_{11}\text{O}_{19}$ с $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	9
3) Золь-гель метод, цитратный.....	10
1. $\text{SrCr}_{0,5}\text{Fe}_{11,5}\text{O}_{19}$	10
2. Coca-Cola. $\text{SrCrFe}_{11}\text{O}_{19}$	11
3. Желатин. $\text{SrCrFe}_{11}\text{O}_{19}$	12
4. Анализ рентгенограмм и магнитных свойств полученных образцов.....	13
5. Пожелания и благодарности.....	21
6. Список используемой литературы.....	22

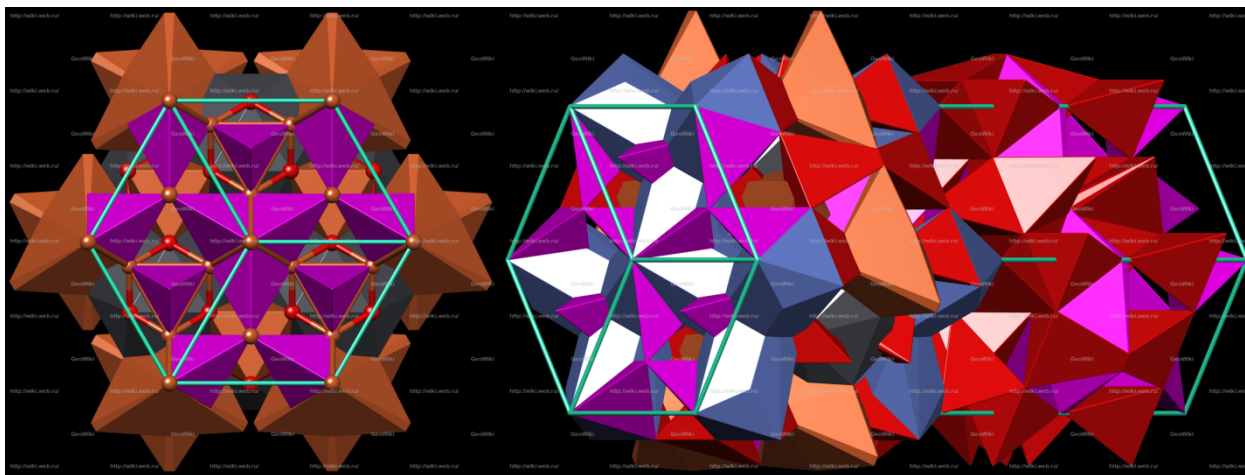
Цель:

- Литературный обзор гексаферритов
- Получение основных навыков работы в лаборатории
- Получение навыков работы с программами по обработке данных (Match!, Excel)
- Изучение способов получения гексаферритов (оксалатное осаждение, гидрокарбонатное соосаждение, золь-гель метод (Coca-Cola, лимонная кислота, желатин))
- Исследование магнитных свойств $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, и влияние замещающего элемента (Cr) на магнитные свойства.
- Исследование степени гомогенности образцов при различных температурах отжига (900°C , 1200°C)
- Оценить влияние примесей на свойства продукта

Обзор литературы:

Структура гексаферрита

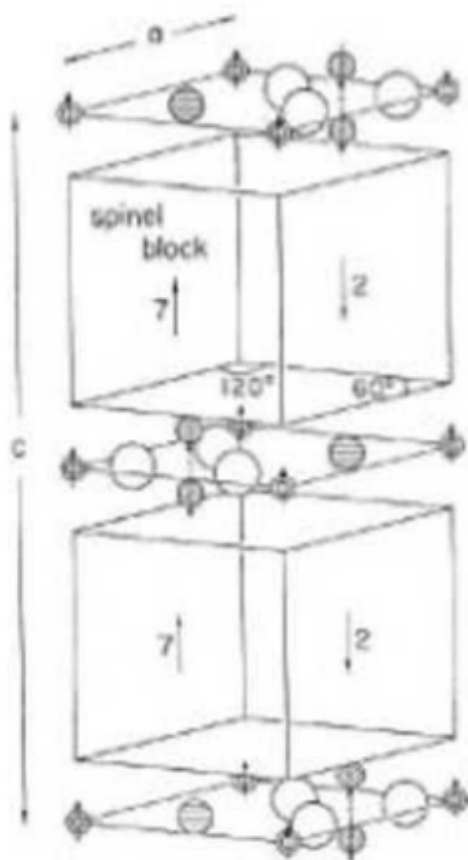
Гексаферриты М-типа представляют собой твёрдые оксидные соединения с общей формулой $MFe_{12}O_{19}$ ($M = Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}$) и изоморфны минералу магнетоплюмбиту, примерный состав которого описывается формулой $Pb_2Fe_{15}Mn_7AlTiO_{38}$. Кристаллическая структура гексагональна (относящаяся к пространственной группе $R\bar{6}3/mmc$) и может быть представлена комбинацией двух типов блоков: шпинелевых блоков S (с осью $[111]$, направленной вдоль оси с кристаллической решётки) и гексагональных блоков R. Блок S состоит из двух слоёв атомов кислорода, содержащих 8 ионов кислорода и 6 ионов железа. Блок R состоит из трёх кислородных слоёв и содержит 11 ионов кислорода, 6 ионов железа и один ион M^{2+} . Блоки чередуются в структуре по типу SRS^*R^* , (* – обозначает вращение на 180° вокруг оси с).



Кристаллическая структура магнетоплюмбита - $PbFe_{12}O_{19}$. Черный - Свинец (Pb), Красный, розовый - Кислород (O), Синий, оранжевый - Железо (Fe).

Иначе кристаллическую решётку можно представить следующим образом. Ионы кислорода образуют гексагональную плотную упаковку, и последовательность слоёв перпендикулярно направлению $[001]$ выглядит как ABAB... или ACAC.... В каждом четвёртом слое один из ионов O^{2-} замещён на M^{2+} , что возможно вследствие бли-

зости ионных радиусов. Ионы железа занимают полости в кладке ионов кислорода.



Ион железа Fe^{3+} находится в трёх позициях: октаэдрической (FeO_6), тетраэдрической (FeO_4) и гексаэдрической (FeO_5 , отсутствует в шпинелевых структурах).

Элементарная ячейка содержит две формульных единицы $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$. Параметры решётки в зависимости от типа иона М и характера замещений имеют значения около $a = 5.9\text{\AA}$, $c = 23\text{\AA}$.

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. Гексаферриты М-типа имеют ферриманнитную структуру с пятью подрешетками атомов железа.

Позиция	Направление спина	Окружение	Структурный блок	Количество
12k	↑	Октаэдр	R-S	6
4f ₁	↓	Тетраэдр	S	2
4f ₂	↓	Октаэдр	R	2
2a	↑	Октаэдр	S	1
2b	↑	Бипирамида	R	1

В виде пленок гексагональные ферриты ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) нашли применение в вертикальной записи информации, магнитооптической записи, а также в микроволновой технике. Обычно пленки гексагональных ферритов получают с помощью таких методов, как катодное, ионно-плазменное, лазерное напыление при непосредственном нагревании.

Экспериментальная часть

1. Оксалатное осаждение

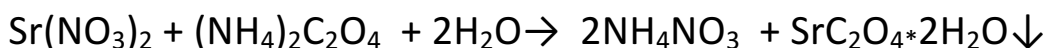
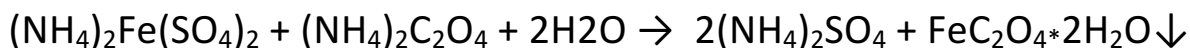
Расчёты велись на получение 2 г. $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

$m((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 8,84 \text{ г.}$

$m(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 0,53 \text{ г.}$

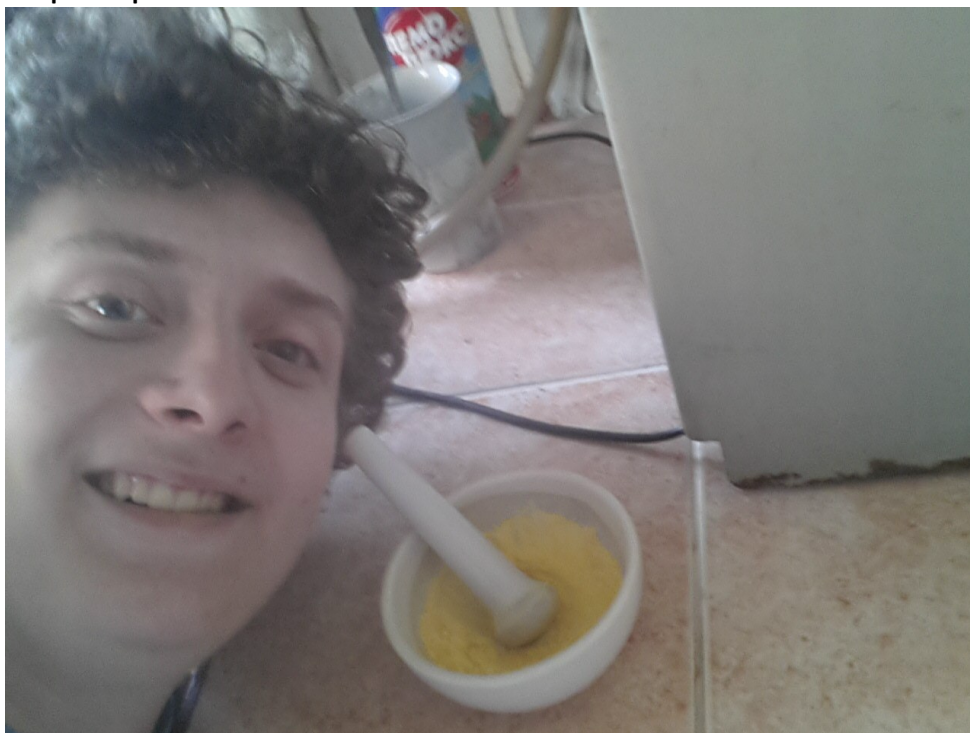
$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5 \text{ г. (избыток)}$

Мы провели следующие реакции в водных растворах:

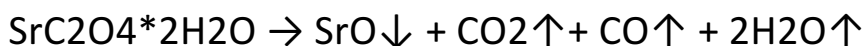


Осадки были отфильтрованы на стеклянном фильтре и высушены в сушильном шкафу при 110°C до постоянной массы.

Полученные порошки твердых оксалатов SrC_2O_4 и FeC_2O_4 были перетерты вместе.



Затем проводится прокаливание в фарфоровом тигле на газовой горелке, до постоянной массы. Визуальным признаком окончания реакции служит отсутствие выделения газов и изменение цвета веществ.



Полученная смесь перетирается в фарфоровой ступке и отжигается в трубчатой печи при 900°C и 1200°C на 2 ч.

2.1 Гидрокарбонатное соосложение

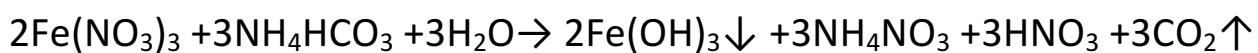
Расчёты велись на получение 1,5 г. $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

$m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 6,83 \text{ г.}$

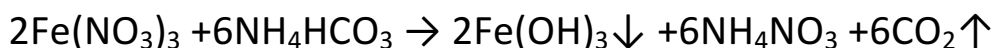
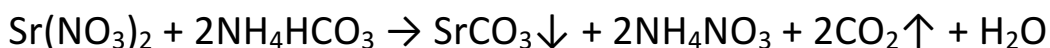
$m(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 0,4 \text{ г.}$

$m(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 7 \text{ г.}$ (избыток, т.к. при нагревании на магнитной мешалке он начинает разлагаться)

Сперва мы получили насыщенный раствор солей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, а затем прилили его к горячему насыщенному раствору избытка гидрокарбоната аммония при постоянном перемешивании на магнитной мешалке.



или

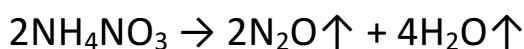


Затем, используя бумажный фильтр, получаем выделенный осадок смеси гидроксида железа (III) и карбоната стронция.



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. Полученную твердую смесь высушили в шкафу, затем прокалили на горелке для удаления воды и частичного разложения веществ.



Затем смесь извлекается из фарфорового тигля, перетирается в ступке, помещается в алундовый и спекается при 1200°C и 900°C на 2ч.

2.2 $\text{SrCrFe}_{11}\text{O}_{19}$ с NaHCO_3

Расчёты велись на получение 2,39 г. $\text{SrCrFe}_{11}\text{O}_{19}$.

$$m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 6,67 \text{ г.}$$

$$m(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 0,43 \text{ г.}$$

$$m(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,52 \text{ г.}$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = 7 \text{ г. (избыток, т.к. } 2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O})$$

Данный способ не отличается от предыдущего, за исключением того, что в полученной после фильтрации смеси присутствуют остатки NaNO_3 , которые не улетают при прокаливании. В итоге в полученном гексаферрите присутствуют примеси в виде Na_2O , Na_2O_2 ...

Образец отжигался при 1200°C в течение 2 ч.



2.3 $\text{SrCrFe}_{11}\text{O}_{19}$ с $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Кол-ва и методика не отличаются от предыдущего эксперимента.

3.1 Золь-гель метод, цитратный.

Традиционно под термином “золь - гель метод” понимают совокупность стадий, включающих приготовление раствора прекурсора (Лимонная кислота, Кока-Кола, желатин), последовательный перевод его сначала в золь, а затем в гель за счет процессов гидролиза и конденсации, последующее старение, высушивание и термообработку продукта. Золь-гель метод включает в себя формирование металлооксополимерных цепей – золя или геля из растворимых полигидроксокомплексов, образовавшихся в результате гидролиза металлоорганических комплексных или неорганических соединений. Это позволяет добиться более равномерного распределения частиц (степени гомогенизации), а также получения частиц гексаферритов меньшего размера по сравнению с другими методами.

Расчёты велись на получение 2,28 г. $\text{SrCr}_{0,5}\text{Fe}_{11,5}\text{O}_{19}$.

$m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 9,27 \text{ г.}$

$m(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 0,57 \text{ г.}$

$m(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,35 \text{ г.}$

$m(\text{лимонной кислоты}) = 15 \text{ г.}$

К насыщенному раствору нитратов добавляем тв. лимонную кислоту. Затем поставили нагреваться фарфоровый тигель с содержимым на газовую горелку для образования геля из растворимых полигидроксокомплексов. В процессе нагрева начинают образовываться пузыри, возможно вытекание содержимого, во избежание чего рекомендовано прожигать их пламенем горелки. Признаком окончания реакции служит постоянство объёма, а также изменение цвета с алого на чёрно-серый (уголь, пепел). Полученные вещества перетираем в ступке и прокаливаем на горелке для удаления остатков органических веществ. Ставим на отжиг при 1200°C .



3.2 Золь-гель метод, Coca-Cola.

Расчёты велись на получение 2,39 г. $\text{SrCrFe}_{11}\text{O}_{19}$.

$m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 6,67 \text{ г.}$

$m(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 0,43 \text{ г.}$

$m(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,52 \text{ г.}$

В качестве прекурсора выступила лимонная кислота, содержащаяся в Коле, а большое количество сахара добавляло приятный карамельный аромат на всю лабораторию до тех пор, пока не полетел NO_2 .



Полученные вещества перетираем в ступке и прокаливаем на горелке для удаления остатков органических веществ. Ставим на отжиг при 1200°C .

3.3 Золь-гель метод, Желатин.

Расчёты велись на получение 2,39 г. $\text{SrCrFe}_{11}\text{O}_{19}$.

$m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 6,67 \text{ г.}$

$m(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 0,43 \text{ г.}$

$m(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,52 \text{ г.}$

В целом, все должно было быть как в первых двух опытах, к насыщенным растворам нитратов добавить заранее разогретый желатин, доведенный до жидкого состояния. Но, к несчастью, или к счастью, вследствие криворукости людей, проводящих эксперимент, нитрат стронция не был добавлен в смесь вовсе, и желатин засыпался в твердом виде к разогретому раствору нитрата железа и нагревался в стеклянном стаканчике на асбестовой сетке над горелкой. После полного смешивания, смесь была залита в формочку и оставлена высыхать в сушилке при температуре 50°C . После высыхания смесь была растолчена в ступке, прокалена, и отожжена в печи при температуре 1200°C .



Анализ рентгенограмм и магнитных свойств полученных образцов:

Метод Фарадея заключается в том, что при помещении тела в неоднородное магнитное поле действующая на него сила независимо от плотности будет определяться его массой и градиентом среднего значения квадрата приложенного поля:

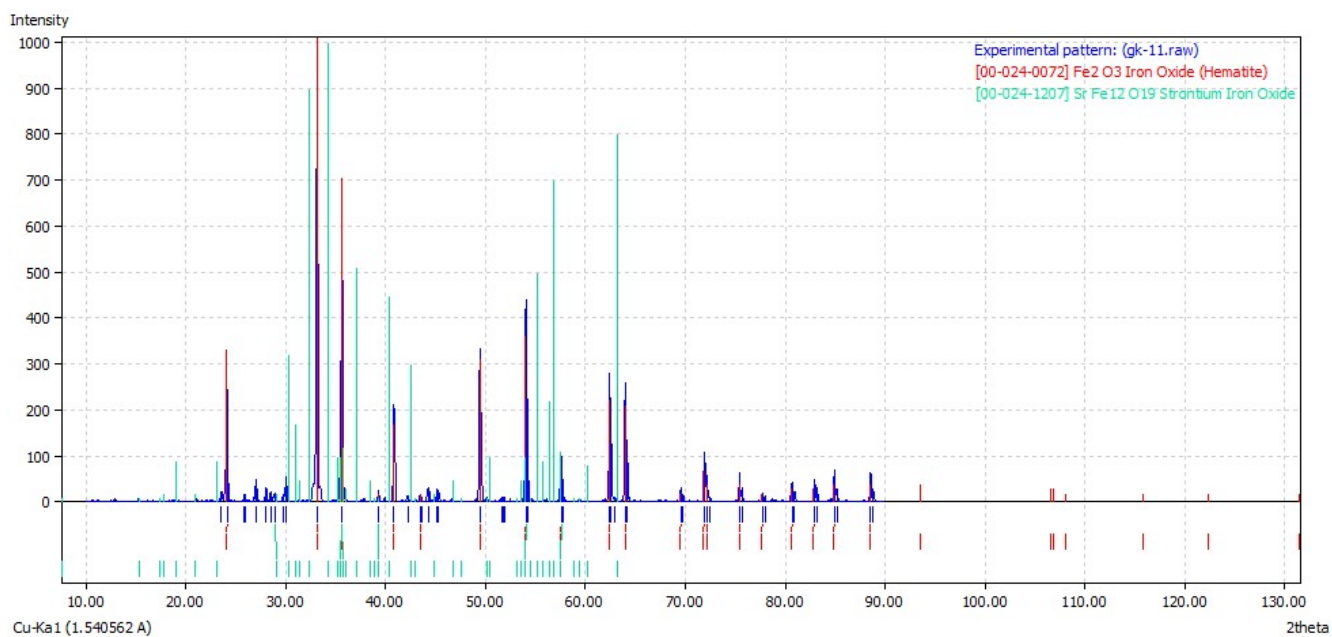
$$F = 1/2 \chi m g \cdot \text{grad} H^2.$$

При этом форма наконечников магнита подбирается таким образом, чтобы ось симметрии межполюсного зазора проходила в вертикальном направлении и $\partial H / \partial x = \partial H / \partial y = 0$

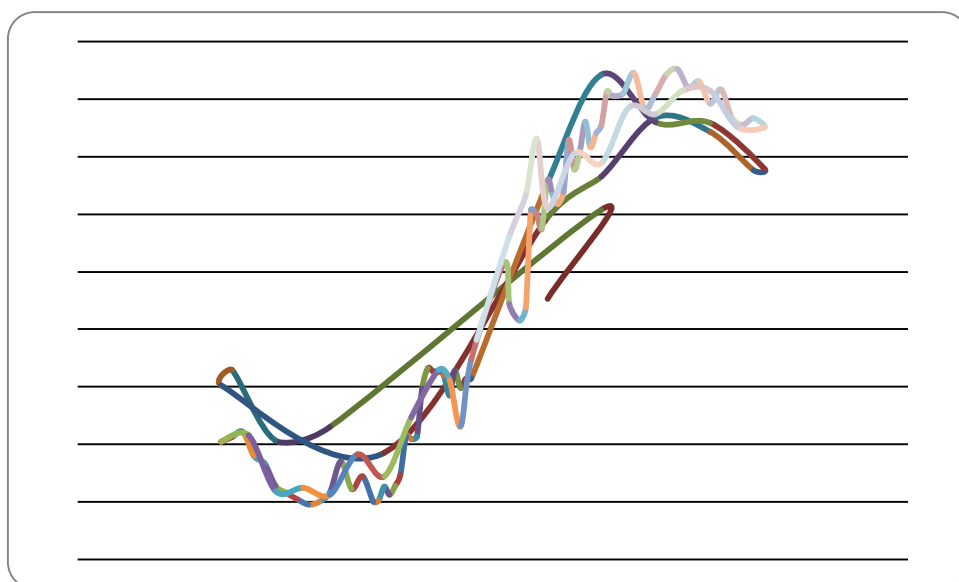
(хотя возможно применение такой конфигурации, при которой, например, $\partial H / \partial x = \partial H / \partial y = 0$). Тогда $F_z = \chi m g H \cdot \partial H / \partial z$.

Необходимым условием проведения измерений является получение неоднородного поля с постоянным градиентом на протяжении всей длин ампулы с образцом. Поэтому образец должен быть очень мал, что и определяет высокую чувствительность методов Фарадея.

1. Оксалатный метод



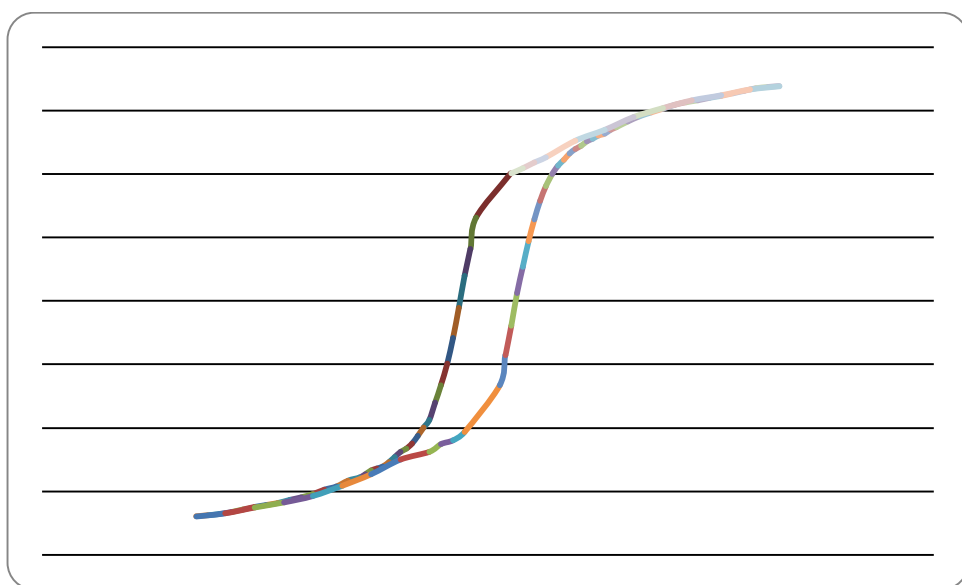
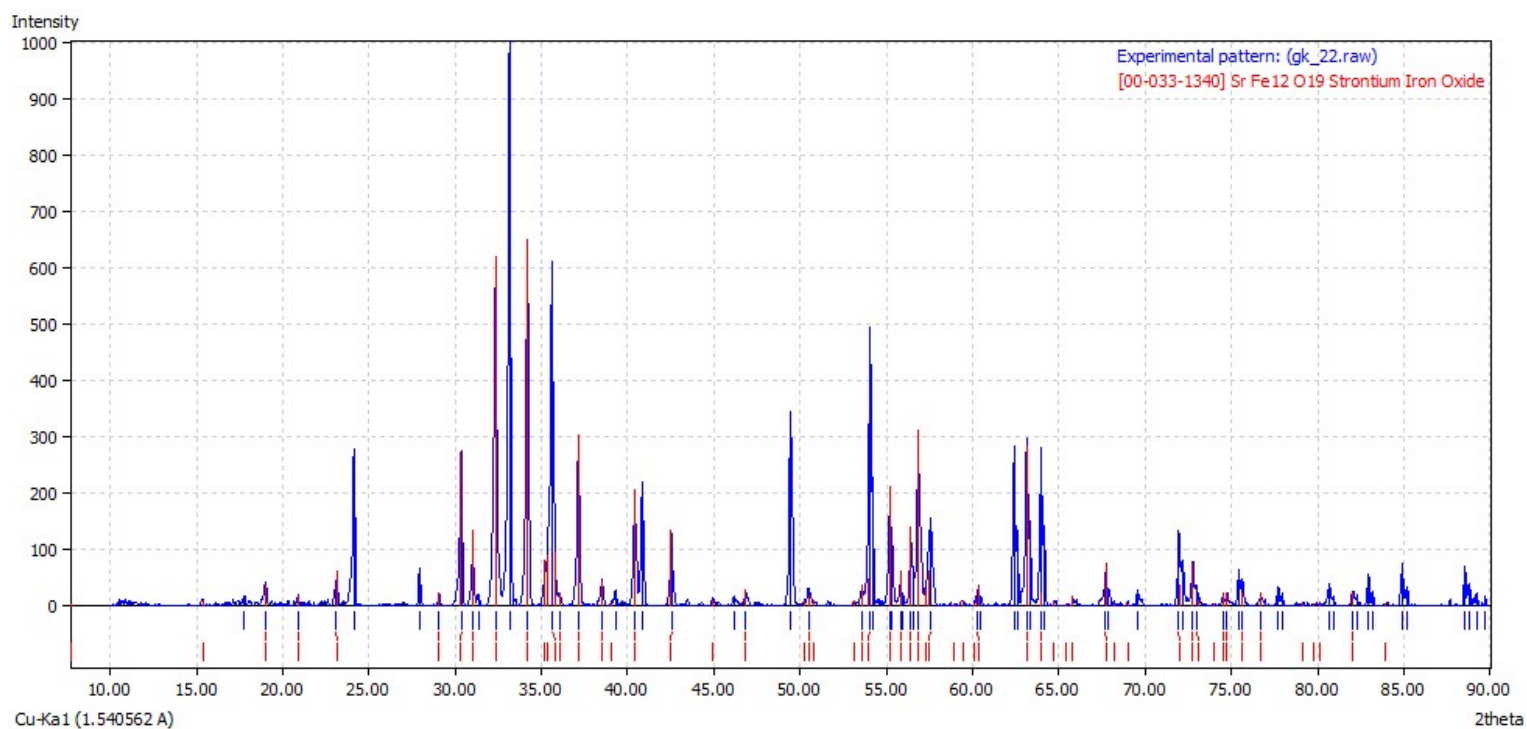
Из РФА видим, что при 900⁰С вместо SrFe₁₂O₁₉ мы получили Fe₂O₃.



Здесь и в дальнейшем: по оси абсцисс магнитный момент образца - H^{external} , Oe; по оси ординат напряжённость магнитного поля - M , emu/g;

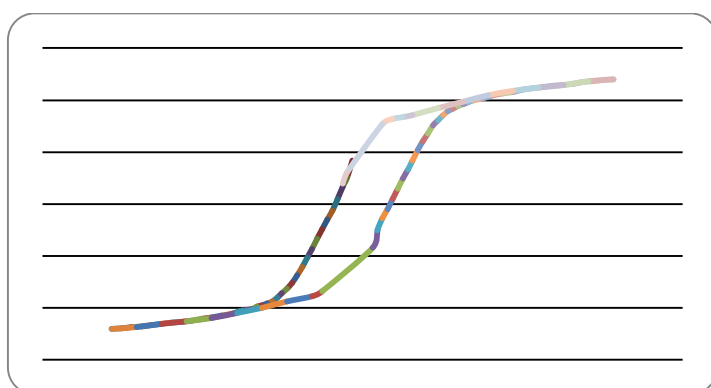
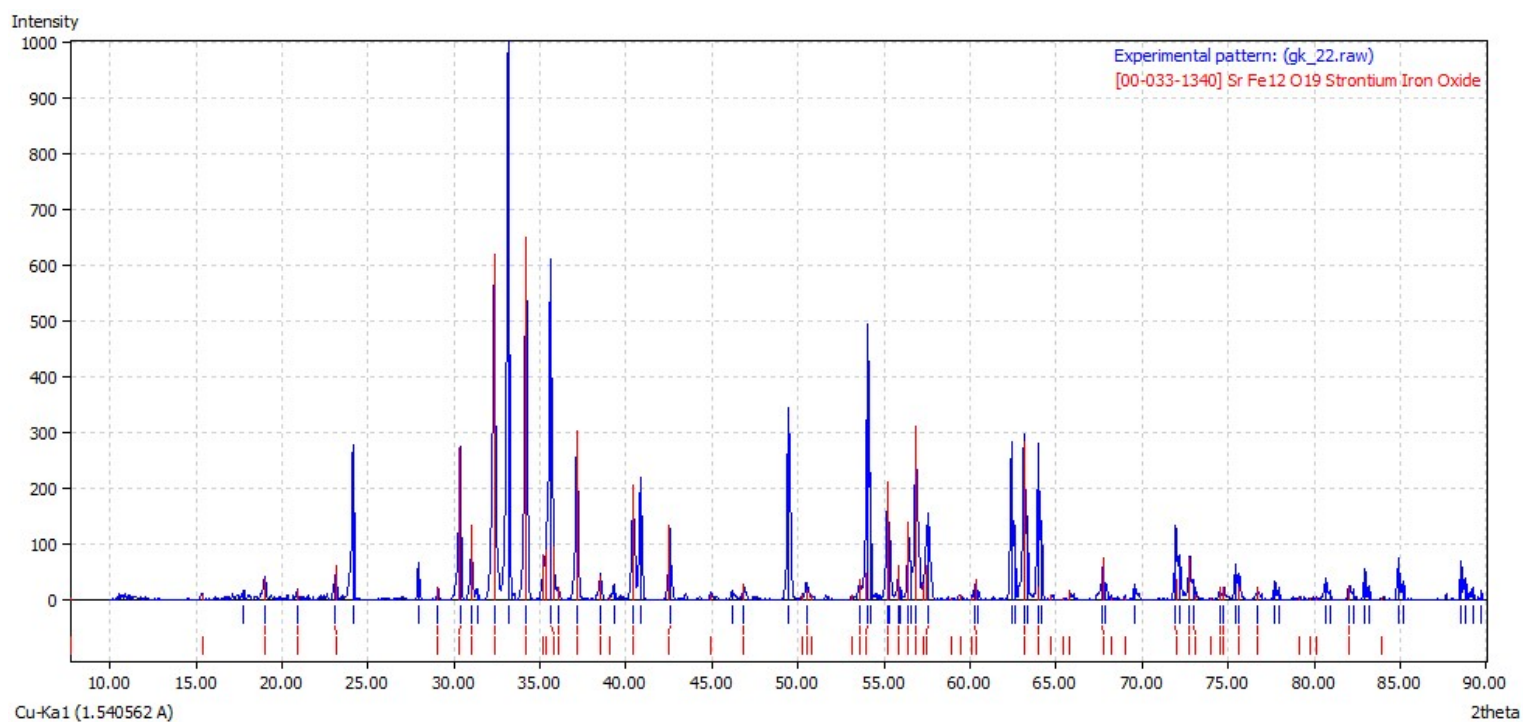
$M_s=0,7$ emu/g, что соответствует диамагнетику Fe₂O₃.

При 1200⁰С степень гомогенизации увеличилась, помимо Fe₂O₃ наблюдаем SrFe₁₂O₁₉.



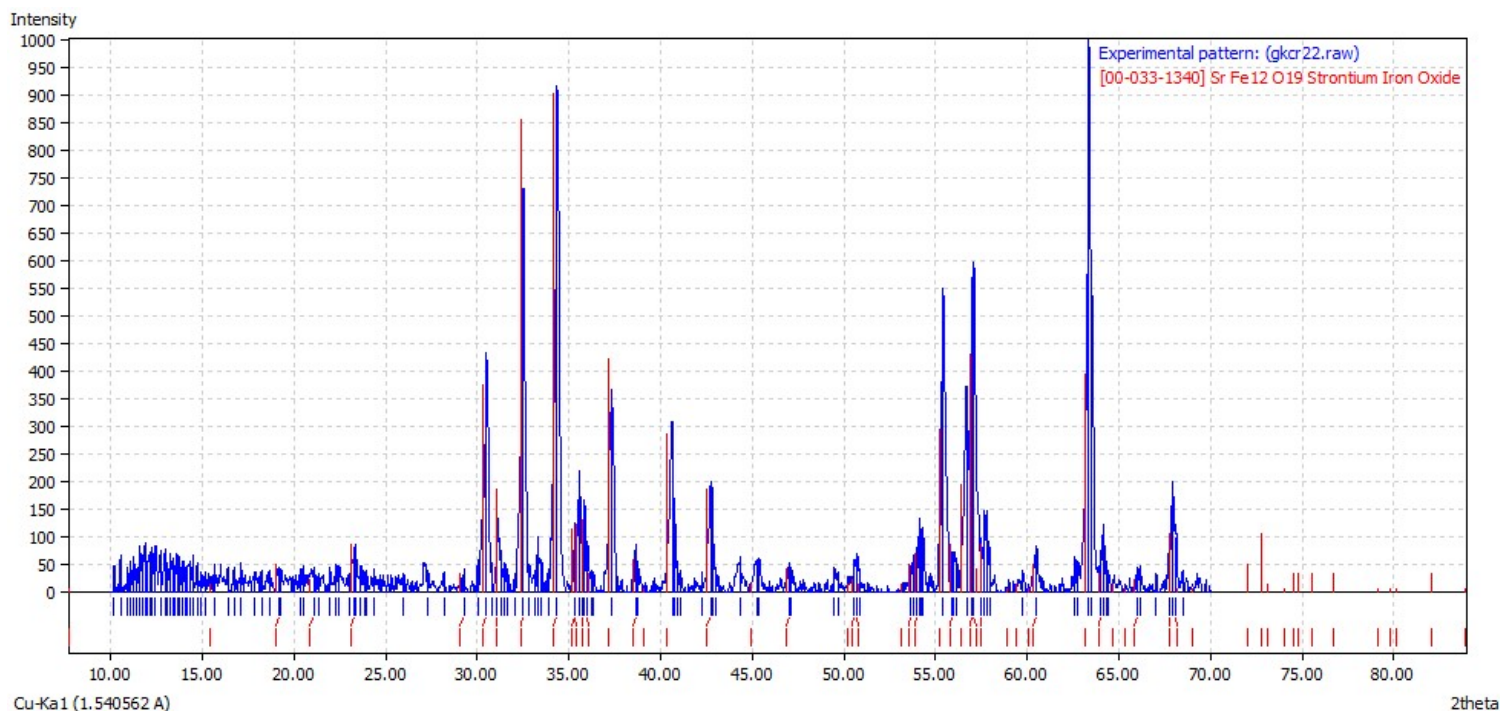
$H_C = 1950 \text{ Oe}$

2.1 Гидрокарбонатное соосаждение ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ с NH_4HCO_3 , 1200°C)

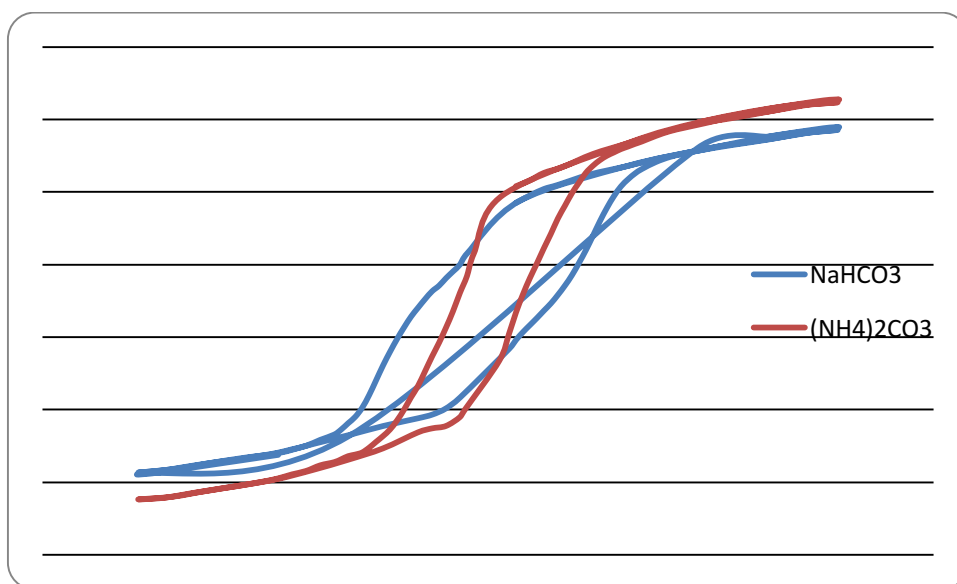


$H_C = 2100$ Oe

2.2-2.3 SrCrFe₁₁O₁₉ c NaHCO₃, (NH₄)₂CO₃



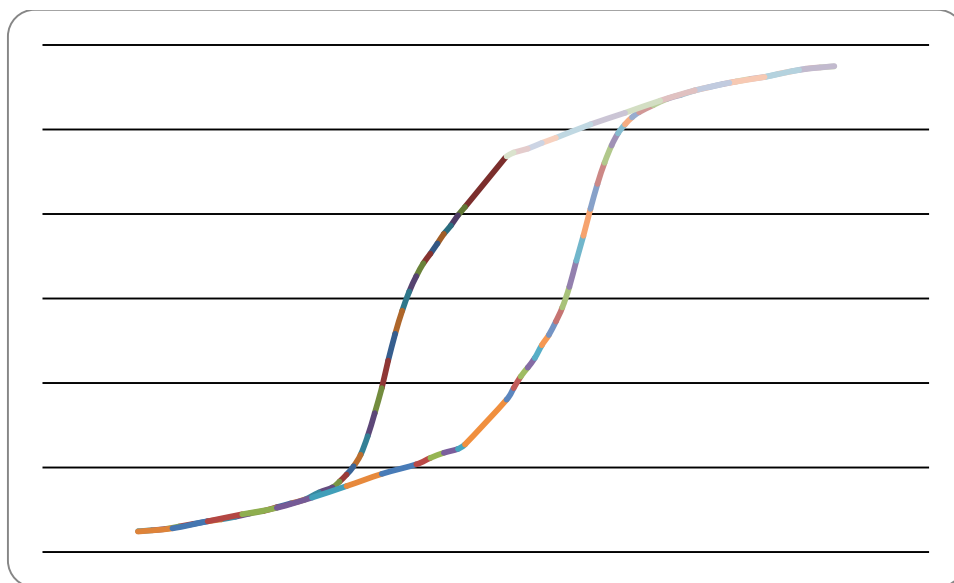
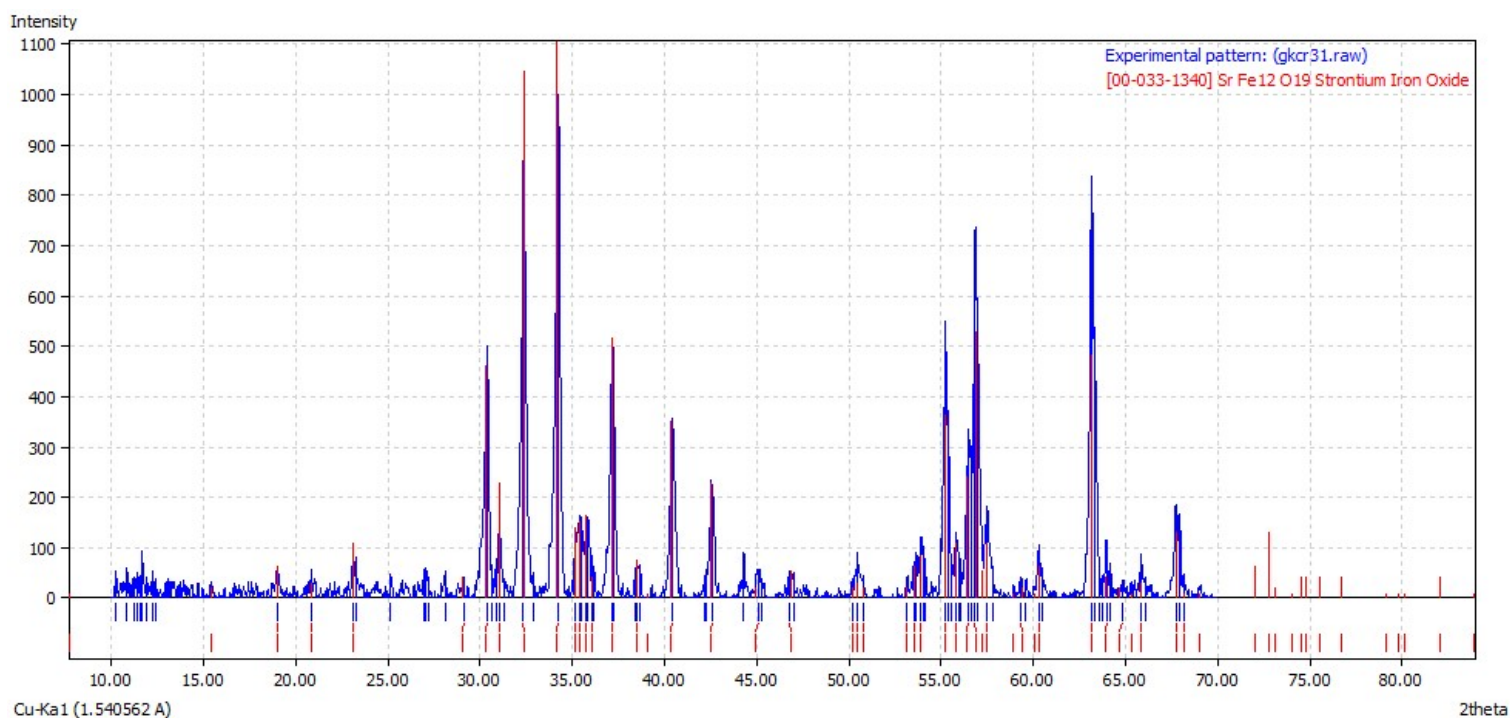
Смещение пиков, относительно $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ говорит о том, что Хром встал на место Железа.



$H_c(\text{NaHCO}_3)=2100 \text{ Oe}$, $H_c(\text{NaHCO}_3)=3550 \text{ Oe}$.

Примесь оксидов натрия благотворно повлияло на гомогенизацию, в результате чего коэрцитивная сила данного образца оказалась больше, чем у образцов, синтезированных с применением $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 . Частичное замещение железа хромом усиливает магнитные свойства вещества.

3.1 Золь-гель, цитратный $\text{SrCr}_{0,5}\text{Fe}_{11,5}\text{O}_{19}$

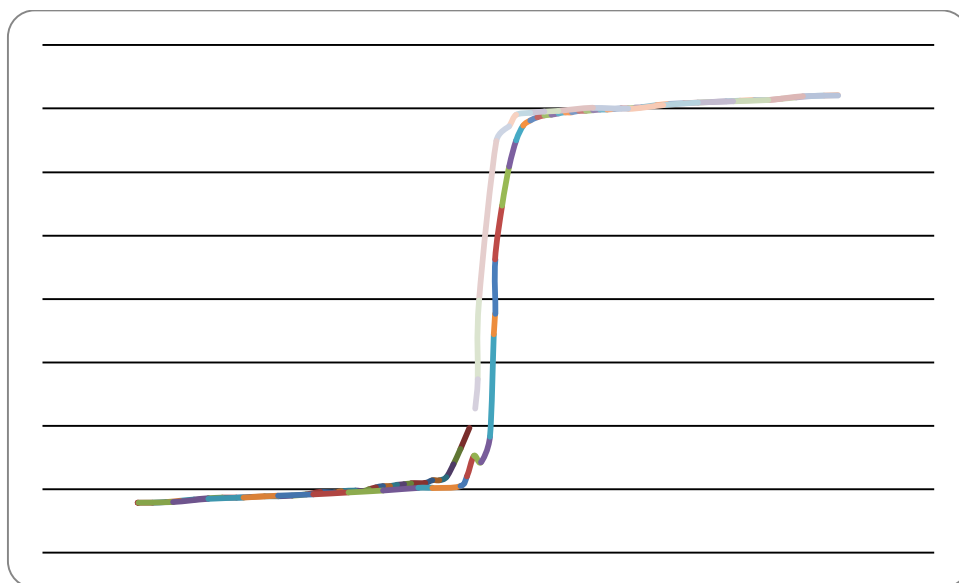
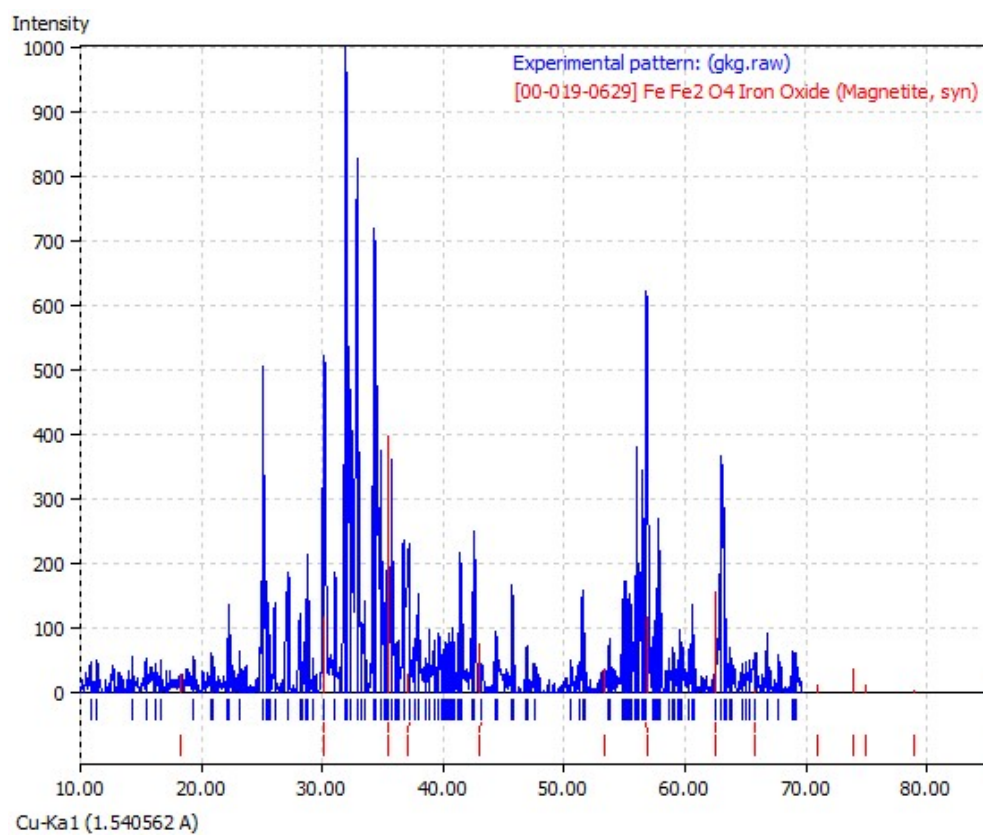


$H_c=4500 \text{ Oe}$

Данный образец показал наибольшую коэрцитивную силу, что показывает цитратный золь-гель метод, как самый эффективный для синтеза гексаферритов.

3.2 Coca-cola, $\text{SrCrFe}_{11}\text{O}_{19}$.

Раствор не гомогенизировался до конца, присутствует большое количество Fe_2O_3 .



Пожелания и благодарности:

- Чтобы время работало на вас, на первом занятии составьте план действий, согласуйте с научными руководителями, распределите обязанности.
- Заполнение отчёта как рабочей тетради заметно сократит время, уделяемое практикуму.
- Не занимайте место под тягой, если не нуждаетесь в нём, предоставьте его тем, у кого в ходе эксперимента выделяются ядовитые газы.
- Не имеет смысла синтезировать 40 образцов, лучше сконцентрироваться на качестве продукта (для анализа 40 образцов не хватит времени).
- Соблюдайте технику безопасности, используйте защитную маску/очки
- Параллельно практической деятельности изучайте теорию вашей темы, тогда вы получите лучший результат и будете знать в каком направлении двигаться.

Выражаем благодарность Жирову А. И., Брылёву О. А., Григорьевой А. В. за ценные советы в ходе практикума, сотрудников практикума Берегову А. И., Смирнова Е. В. за предоставленную лабораторию, оборудование, халаты, которые мы постоянно забывали. Большое спасибо Трусову Л. А., за помощь при составлении плана работы, анализа магнитных измерений, и их оценку. Хочется отметить студентов 5 курса ФНМ: Владимира Галицкого и Павла Тебенького за поддержание высокой морали и помощь в эксплуатации программ (Match!, Excel).

Список используемой литературы:

1. Вест А. – Химия твёрдого тела т.1, 1988 (с. 64-78, 152-157, 168-174, 180-186,)
2. Вест А. – Химия твёрдого тела т.2, 1988 (с. 159)
3. Кандидатская диссертация Л.А. Трусова, 2010, МГУ
4. Магнитные наноматериалы П. Е. Казина, 2011, МГУ
5. Смоленский Г. А., Леманов В. В. – Ферриты и их техническое применение, 1975
6. Колесник И. В., Елисеев А. А. - Методические материалы к спецпрактикуму « Методы получения и анализа неорганических материалов », МГУ, ФНМ
7. Отчёты студентов 1 курса ФНМ по десятинедельному практикуму
8. Третьяков Ю. Д. – Практикум по неорганической химии, 2004
9. Ш. Ш. Башкиров, А. Б. Либерман, Л. Д. Зарипова, А. А. Валиуллин – Магнитная микроструктура в гексаферритах стронция с коррелированными неизоморфными замещениями, 1996, КГУ
10. В. В. Паньков - Нано-размерные порошки гексаферрита бария и гетероструктуры на его основе
11. Справочник химика (т.3), 1965