

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Факультет наук о материалах

Отчет по десятинедельному практикуму
**Синтез феррошпинелей CoFe_2O_4 ,
 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ и исследование их свойств**

Выполнили студенты 1 курса:

Гусев И. В.
Осипова А. А.

Руководители:

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



Москва
2015

Оглавление

Введение.....	3
Литературный обзор	3
Классификация веществ по магнитным свойствам.....	3
Строение ферритмагнетиков	5
Экспериментальная часть	6
Осаждение оксалатов	6
Гидрокарбонатное соосаждение.....	7
Цитратный метод.....	8
Анализ результатов	10
РФА.....	10
Магнитные измерения.....	16
Выводы	18
Благодарности	19
Наши пожелания.....	19
Использованная литература.....	19

Введение

В наше время трудно назвать какую-либо отрасль техники, в которой в той или иной форме не применялись бы магнитные материалы.

Одними из перспективных магнитных материалов являются ферриты. Они ведут свое происхождение от магнитного железняка – естественного постоянного магнита, который был известен на протяжении всей культурной истории человечества.

Ферриты имеют очень широкий диапазон применения. В настоящее время ферриты применяются в производстве реле, сетевых трансформаторов устройств связи, дросселей, электромеханических преобразователей и резонаторов и т.п. Однако наибольшее распространение ферриты получили в производстве сердечников для катушек (феррокатушек), запоминающих и переключающих цепей и т.п.

Среди ферритов стоит особо выделить кобальтовые ферриты состава CoFe_2O_4 со структурой шпинели, использующиеся для создания устройств хранения информации, радиоэлектроники и вычислительной техники.

Цели работы:

- Научиться правильно работать в лаборатории
- Синтезировать шпинели общего состава $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ различными способами
- Научиться обрабатывать результаты РФА и магнитных измерений
- Сделать выводы о наличии либо отсутствии замещения цитратным методом на основании результатов РФА, магнитных измерений и расчета параметров кристаллической решетки, используя закон Вегарда.
- Сравнить образцы, получившиеся оксалатным, гидрокарбонатным и цитратным методами

Литературный обзор

Классификация веществ по магнитным свойствам

Все вещества в природе можно считать магнетиками, так как они обладают определенными магнитными свойствами и соответствующим образом взаимодействуют с внешним магнитным полем.

По реакции на внешнее магнитное поле и характеру внутреннего магнитного упорядочения все вещества в природе можно подразделить на три группы: диамагнетики, парамагнетики, вещества с магнитоупорядоченной структурой.

К *диамагнетикам* относят вещества, у которых магнитная восприимчивость отрицательна, т.е. каждая частица вещества приобретает отрицательный магнитный момент, и не зависит от напряженности внешнего магнитного поля (выталкиваются из магнитного поля). Все атомы независимо от строения их электронных оболочек обладают диамагнитными свойствами. Одна-

ко для большинства веществ они маскируются более сильными парамагнитными свойствами.

К ним относятся инертные газы, N, H, Si, P, Vi, Zn, Cu, Au, Ag, а также многие другие, как органические, так и неорганические соединения.

К *парамагнетикам* относят вещества с положительной магнитной восприимчивостью, т.е. каждая частица вещества приобретает положительный магнитный момент, не зависящей от напряженности внешнего магнитного поля. Парамагнитными свойствами обладают атомы переходных и главных групп с нечетным числом электронов (втягиваются в магнитное поле).

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



К *ферромагнетикам* относят вещества с большой положительной магнитной восприимчивостью (магнитный момент до 10^6), которая сильно зависит от напряженности магнитного поля и температуры. Среди химических элементов ферромагнитными свойствами обладают переходные элементы Fe, Co и Ni (3d-металлы) и редкоземельные металлы Gd, Tb, Dy, Ho, Er.

Антиферромагнетики — это вещества, в которых магнитные моменты атомов взаимодействуют так, что стремятся выстроиться антипараллельно друг другу, поэтому имеет место их взаимная компенсация. Антиферромагнетизм обнаружен у хрома, марганца и ряда редкоземельных элементов (Ce, Nd, Sm, Tm и др.).

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

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.

Ферримагнетиками (или нескомпенсированными антиферромагнетиками) называют вещества, в которых магнитные моменты атомов взаимодействуют так, что стремятся выстроиться антипараллельно друг другу, однако величины этих магнитных моментов имеют различные значения, благодаря чему результирующая намагниченность может быть большой.

Подобно ферромагнетикам они обладают высокой магнитной восприимчивостью, которая существенно зависит от напряженности магнитного поля и температуры. Наряду с этим ферримагнетики характеризуются и рядом существенных отличий от ферромагнитных материалов: они имеют высокое значение удельного сопротивления, меньшую величину индукции насыщения, более сложную температурную зависимость индукции.

Свойствами ферримагнетиков обладают некоторые упорядоченные металлические сплавы, но, главным образом, различные оксидные соединения, среди которых наибольший практический интерес представляют ферриты.

Строение ферримагнетиков

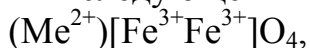
Ферримагнетики получили свое название от ферритов, под которыми понимают химические соединения окисла железа Fe_2O_3 с оксидами других металлов.

Наиболее широкое применение нашли ферриты со структурой природного минерала *шпинели*. Химический состав ферритов-шпинелей отвечает формуле MeFe_2O_4 , где под Me понимают какой-либо двухвалентный катион. На примере этих соединений рассмотрим наиболее характерные особенности магнитных свойств ферримагнетиков. Исследования показывают, что наличие или отсутствие магнитных свойств определяется кристаллической структурой материалов и, в частности, расположением ионов двухвалентных металлов и железа между ионами кислорода.

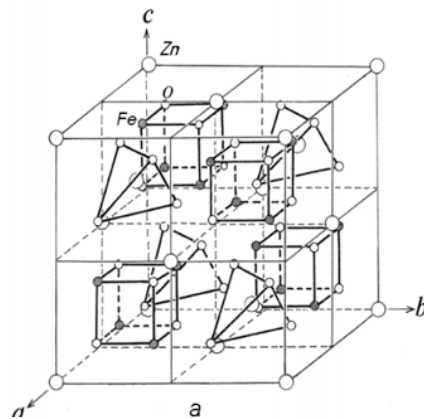
Элементарная ячейка шпинели представляет собой куб, в состав которого входит восемь структурных единиц типа MeFe_2O_4 , т.е. 32 иона кислорода, 16 ионов трехвалентного железа и 8 ионов двухвалентного металла. Кислородные ионы расположены по принципу плотной кубической шаровой упаковки.

При этом возникают пустоты двух типов: *тетраэдрические*(64), образованные окружением четырех ионов, и *октаэдрические*(32), образованные окружением шести ионов кислорода. В этих кислородных междоузлиях находятся катионы металлов. Всего в элементарной ячейке шпинели может быть заполнено 8 тетраэдрических пустот и 16 октаэдрических позиций.

Структуру, в которой все катионы двухвалентного Me занимают $\frac{1}{8}(8)$ тетраэдрических позиций, а катионы трехвалентного железа распределяются в $\frac{1}{2}(16)$ октаэдрических пустот, называют *нормальной шпинелью*. Учитывая такой характер распределения катионов по кислородным междоузлиям, формулу феррита со структурой нормальной шпинели можно представить в следующем виде:



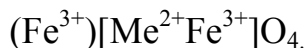
где в круглых скобках указаны ионы, занимающие тетраэдрические позиции, а в квадрат-



нормальная шпинель (ZnFe_2O_4);

ных – ионы в октаэдрических позициях. В структуре нормальной шпинели кристаллизуются ферриты цинка (ZnFe_2O_4) и кадмия (CdFe_2O_4).

Чаще встречаются ферриты с иным характером распределения катионов по кислородным междоузлиям. Структура, в которой катионы Me^{2+} находятся в октаэдрических позициях ($1/4-8$), а катионы трехвалентного железа поровну распределяются между тетраэдрическими ($1/8-8$) и октаэдрическими ($1/4-8$) позициями, получила название обращенной шпинели. Формулу обращенной шпинели с учетом распределения катионов можно записать в виде:



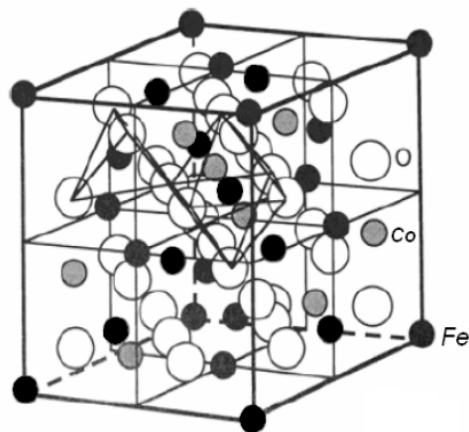
Структуру обращенной шпинели имеют ферриты никеля, кобальта, меди и некоторых других элементов.

У CoFe_2O_4 магнитные моменты подрешёток различны. 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 .

Большинство реальных ферритов характеризуется некоторым промежуточным распределением катионов, когда и ионы Me^{2+} , и ионы трехвалентного железа Fe^{3+} занимают позиции того и другого типов. Такие структуры называют смешанной шпинелью. Промежуточному распределению катионов соответствует структурная формула:



где параметр x характеризует степень обращенности шпинели. Структуре нормальной и обращенной шпинели отвечают значения x , равные, соответственно, нулю и единице.

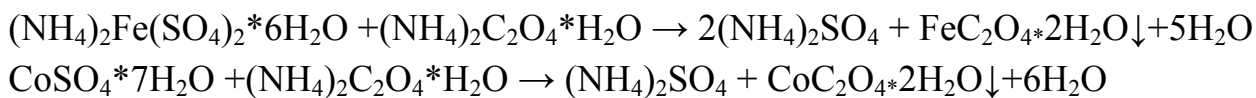


обращённая шпинель (CoFe_2O_4).

Экспериментальная часть

Осаждение оксалатов

Метод оксалатного получения феррита кобальта основан на нерастворимости оксалатов железа и кобальта. Используя в качестве исходных реактивов соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, семиводный сульфат кобальта $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, рассчитанный в 10% избытке (*по массе*) по сравнению с теоретическим количеством, мы провели следующие реакции:



Растворив(раздельно) соль Мора и сульфат кобальта в достаточном количестве воды при нагревании до 80⁰С, мы добавляем их к горячему раствору оксалата аммония и при постоянном перемешивании фильтру-



ем полученные смеси на стеклянном фильтре с водоструйным насосом, осадки оксалатов желтого и розового цвета промываем небольшим количеством дистиллированной воды и спирта и высушиваем в сушильном



шкафу до постоянной массы.

После полученные твердые оксалаты перетираем вместе и прокаливаем на горелке, для их полного разложения, а затем отжигаем в печи (t = 2 ч.; T=900⁰С, 1200⁰С)



Оксалат кобальта

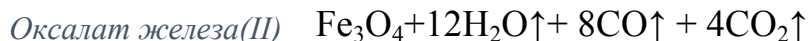


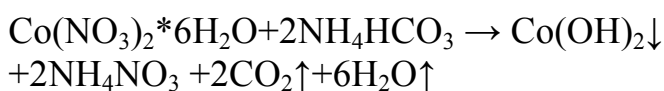
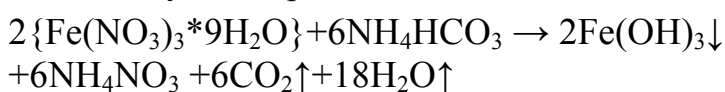
Таблица 1. Данные, необходимые для оксалатного синтеза

		$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
CoFe_2O_4 <i>(m=2</i> <i>n=0.0851</i> <i>M=235)</i>	Кол-во в-ва, (n), моль	0,0085	0,0195	Co^{2+} 0,00935	Fe^{2+} 0,02145
	Масса в-ва, (m), г	2,39	7,64	1,3277	3,0459
	Молярная масса, (M), г/моль	281	392	142	

Примечание: далее образцы, полученные оксалатным методом, будут иметь обозначение CF-1 (T=1200⁰С), CFC-1 (T=900⁰С).

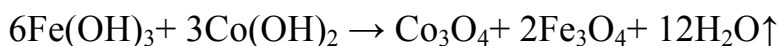
Гидрокарбонатное соосаждение

В качестве реагентов, необходимых для гидрокарбонатного соосаждения, мы использовали девятиводный нитрат железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, шестиводный нитрат кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 , рассчитанный в 20% избытке (по массе) по сравнению с теоретическим количеством. Далее мы проводили следующие реакции:



При соосаждении готовится горячий раствор смеси нитратов и приливается небольшими порциями к теплomu раствору гидрокарбоната аммония при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Следующая порция нитратов приливается после окончания выделения CO_2 , т.к. реакция сопровождается бурным газовыделением. Преимуществом соосаждения, по сравнению с осаждением, является то, что в растворе частицы распределены между со- *Гидрокарбонатное соосаждение* бой более равномерно, чем в механиче- ски перемешанной смеси. Поэтому осадок должен быть более гомогенизирован, а, следовательно, при отжиге должен быть получен более чистый феррит кобальта.

Раствор, полученный таким образом, мы фильтруем через бумажный фильтр и его, вместе с осадком гидроксидов, помещаем в сушильный шкаф до образования твердой фазы. После мы тщательно перетираем смесь, прокаливаем ее на горелке и ставим на обжиг в печь ($t = 2 \text{ ч.}; T = 900^\circ\text{C}, 1200^\circ\text{C}$)



Осадки: до и
после
сушильного
шкафа
Таблица 2.



Данные, необходимые для гидрокарбонатного синтеза

		$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	NH_4HCO_3 (с 20% изб)
CoFe_2O_4 $(m=2$ $n=0.0851$ $M=235)$	Кол-во в-ва, (n), моль	0,00851	0,017	0,082
	Масса в-ва, (m), г	2,48	6,87	6,45
	Молярная масса, (M), г/моль	291	404	79

Примечание: далее образцы, полученные гидрокарбонатным методом, будут иметь обозначение CF-2 ($T=1200^\circ\text{C}$), CFC-2 ($T=900^\circ\text{C}$).

Цитратный метод

Цитратным методом были синтезированы феррит кобальта CoFe_2O_4 и замещенные шпинели $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$, где $x=0,4; 0,3; 0,2$. В этом синтезе реагентами выступили твердые нитрат железа и нитрат кобальта, а также лимонная кислота (в дальнейшем Л.К.). Для получения расплава Л.К., ее мы брали в пятикратном избытке по молям, т.е. Л.К.: $\{(1-x)\text{Co}^{2+} : (2+x)\text{Fe}^{3+}\} = 5:1$, где $x=0,4; 0,3; 0,2; 0$. Масса Л.К. во всех случаях была одинакова и составила 8,94 г.

Изначально мы растворили твердые нитраты хрома и железа в достаточном количестве воды при нагревании раствора до 80⁰С, а также приготовили раствор Л.К. Прделав это, мы довели водным раствором аммиака рН раствора до 6-7, чтобы мог образоваться цитратный комплекс, затем мы поставили раствор в фарфоровой чашечке на песчаную баню и продолжали нагревание до образования вязкой густой темно-коричневой жидкости-геля.

В некоторый момент времени, эта гель-жидкость начинает «закипать», образуя коричневые лопающиеся пузыри, которые «собираясь» дают большой нелоплющийся пузырь с графитово-коричневой «коркой», в которой впоследствии образуется «отверстие», вокруг которого происходит самовоспламенение, и гель начинает, дихотомически ветвясь, значительно увеличиваться в объемах и вылезать из чашечки, меняя цвет с коричнево-алого на пепельно-серый, становясь при этом похожим на «лишайник».



После окончания реакции мы перетираем «лишайник» в порошок, прокаливаем его на горелке и ставим на отжиг в печь (t = 2 ч.; T=900⁰С, 1200⁰С)

Образование «лишайника»

Таблица 3. Данные, необходимые для золь-гель метода

		Co(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	Аббревиатура
CoFe ₂ O ₄ (m=2 n=0.0851 M=235)	Кол-во в-ва, (n), моль	0,00851	0,017	CF-3 (T=1200 ⁰ С), CFC-3 (T=900 ⁰ С)
	Масса в-ва, (m), г	2,48	6,88	
	Молярная масса, (M), г/моль	291	404	
Co _{0,6} Fe _{2,4} O ₄ (m=1,637 n=0.007 M=233,8)	Кол-во в-ва, (n), моль	0,007	0,028	CF-5 (T=1200 ⁰ С), CFC-5 (T=900 ⁰ С)
	Масса в-ва, (m), г	2,037	11,312	
	Молярная масса, (M), г/моль	291	404	
Co _{0,7} Fe _{2,3} O ₄ (m=1,639 n=0.007 M=234,1)	Кол-во в-ва, (n), моль	0,007	0,023	CF-4 (T=1200 ⁰ С), CFC-4 (T=900 ⁰ С)
	Масса в-ва, (m), г	2,037	9,292	
	Молярная масса, (M), г/моль	291	404	
Co _{0,8} Fe _{2,2} O ₄ (m=1,857)	Кол-во в-ва, (n), моль	0,008	0,022	CF-6 (T=1200 ⁰ С),
	Масса в-ва, (m), г	2,328	8,889	

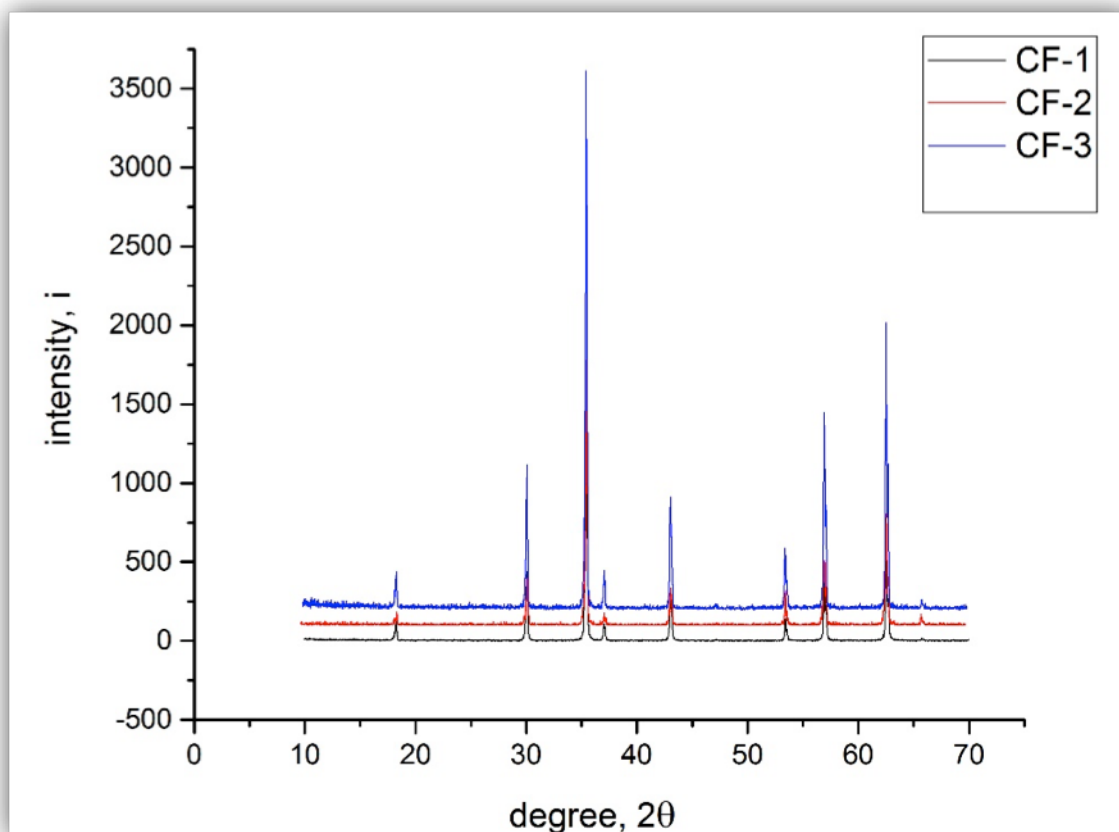
$n=0.00792$ $M=234,4$	Молярная масса, (M), г/моль	291	404	CFC-6 (T=900°C)
--------------------------	--------------------------------	-----	-----	--------------------

Анализ результатов

РФА

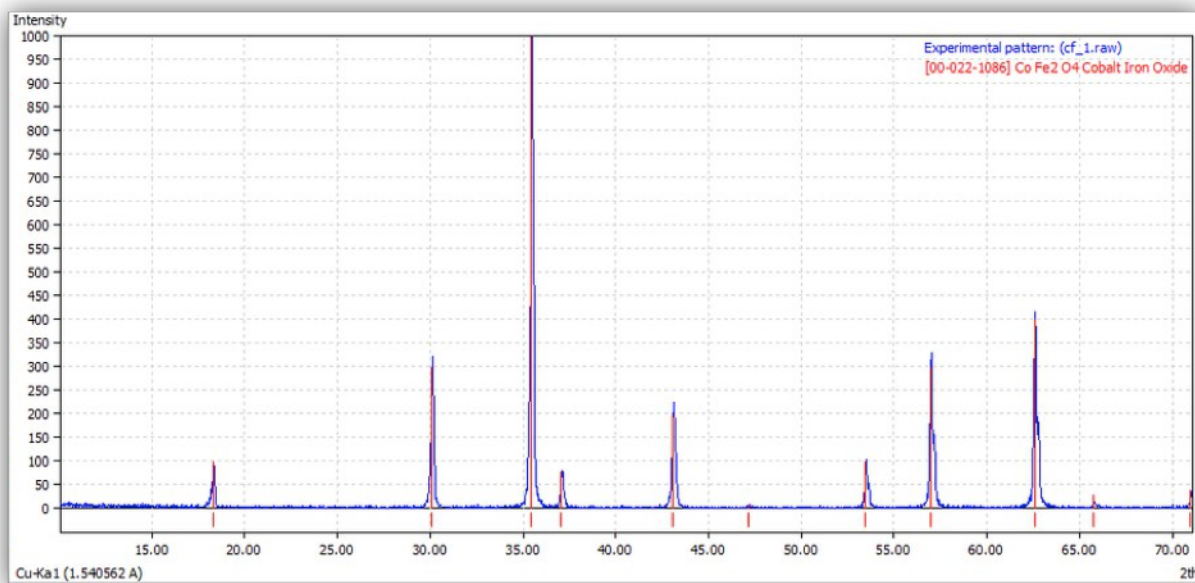
При обработке данных РФА использовались программа Match! для выяснения фазового состава образца, программа WinXPOW для расчета параметров кристаллической решетки и программа MAUD расчета примесей в образцах и для расчета параметров кристаллической решетки.

1. Температура 1200°C, образцы CF-1, CF-2, CF-3



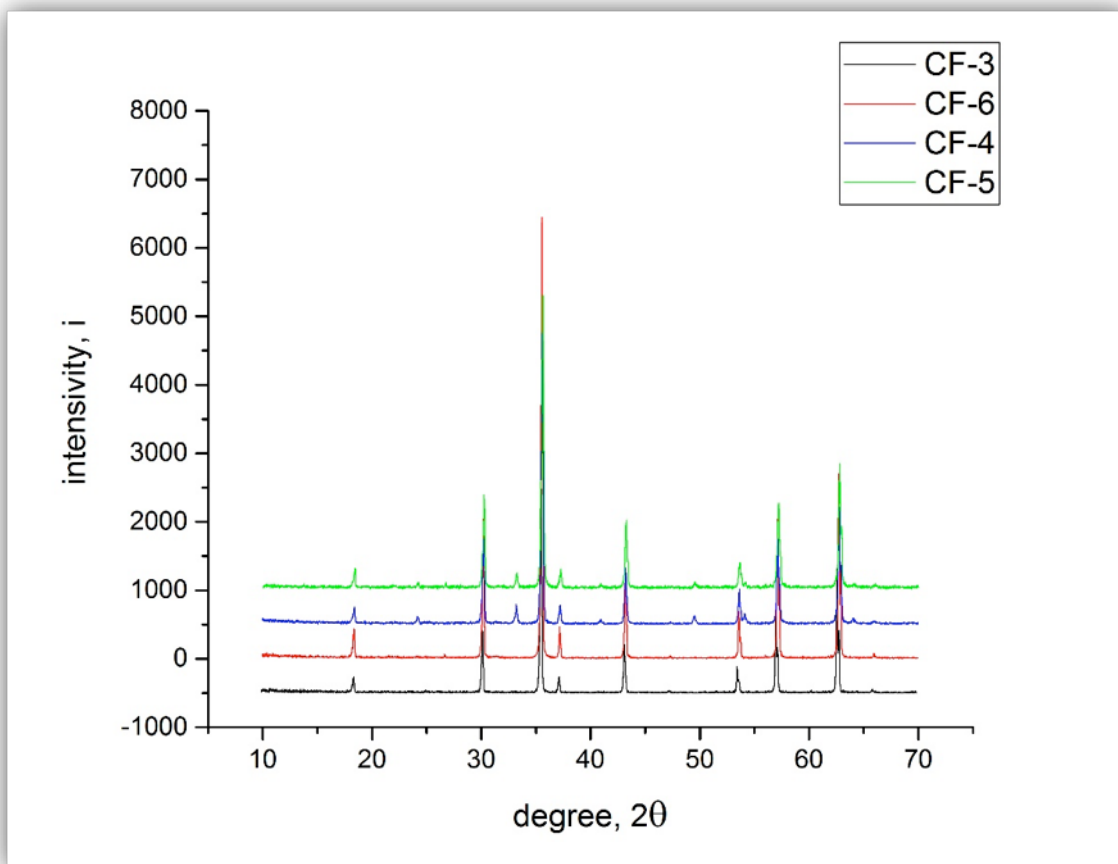
Графики рентгенограмм незамещенного феррита кобальта, полученные разными способами, образцы CF-1, CF-2, CF-3

Все образцы обладают хорошей кристалличностью. По рентгенограммам видно, что все образцы однофазны. Образование шпинели нужного состава происходит. Рассчитанные параметры кристаллической решетки совпадают с литературными. Полученные пики соответствуют пикам, взятым из базы.



Рентгенограмма образца CF-1. Штрихами показаны пики, соответствующие данным из базы

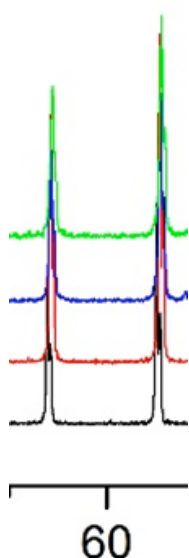
2. Температура 1200⁰C, образцы CF-4, CF-5, CF-6



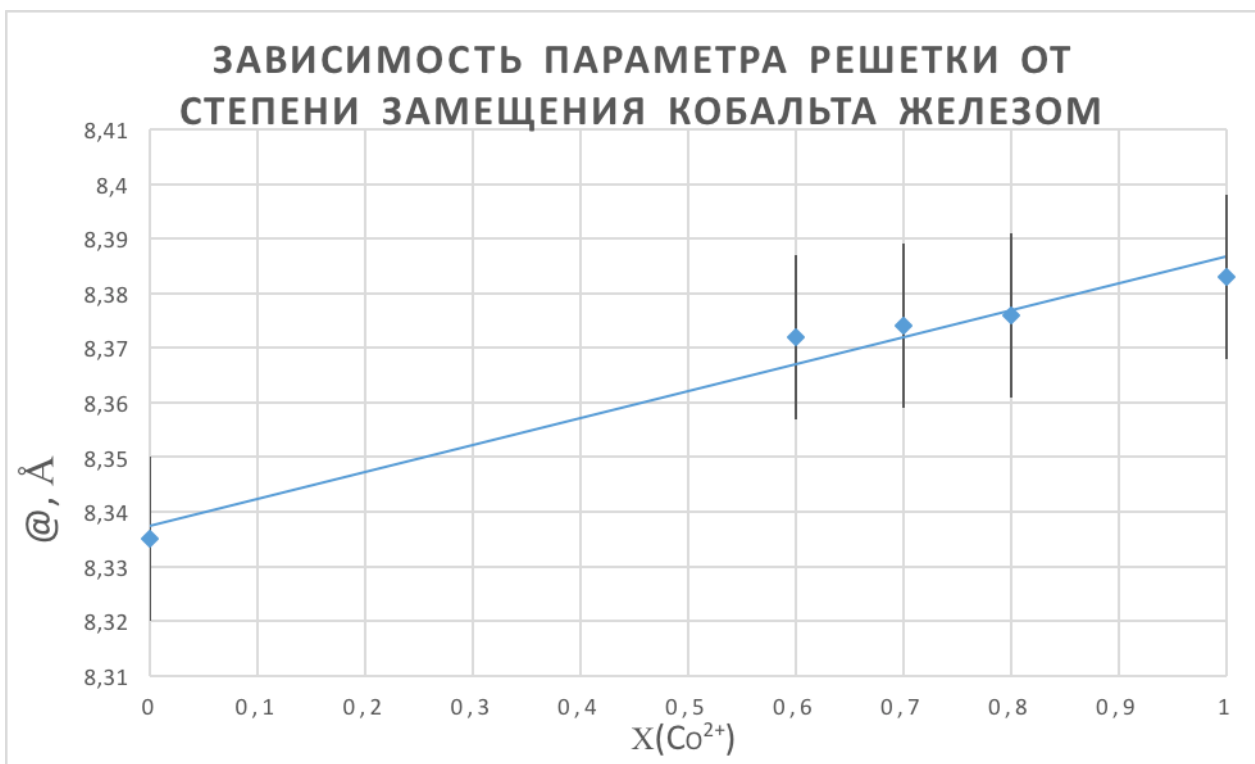
Графики рентгенограмм незамещенного (CF-3) и замещенного феррита кобальта (образцы CF-4, CF-5, CF-6)

Все образцы обладают хорошей кристалличностью. По рентгенограммам видно, что образцы CF-3, CF-6 однофазны, а образцы CF-4, CF-5 содержат в качестве примеси Fe_2O_3 . Образование шпинели нужного состава происходит для всех образцов, но в случае замещения $\text{Co}_{0,6}$, $\text{Co}_{0,7}$ кроме шпинели образуется оксид железа (3). Расчёт параметров кристаллической показал, что при увеличении концентрации кобальта увеличивается размер кристаллической решетки. В следствии замещения пики незначительно смещаются влево. Это является следствием того, что радиус Co^{2+} больше радиуса Fe^{2+} .

Увеличенные графики рентгенограмм незамещенного (CF-3) и замещенного феррита кобальта (образцы CF-4, CF-5, CF-6)

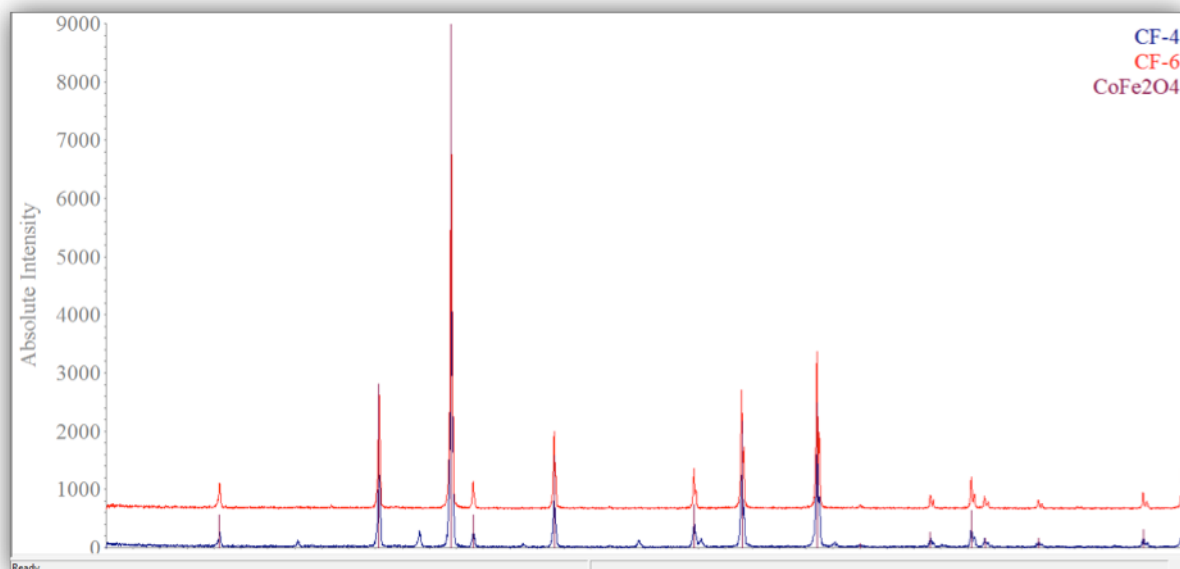


Закон Вегарда гласит, что при постоянной температуре существует линейная зависимость между параметром кристаллической решётки и процентным содержанием элемента. Ниже приведен график зависимости параметра решетки от степени замещения кобальта железом



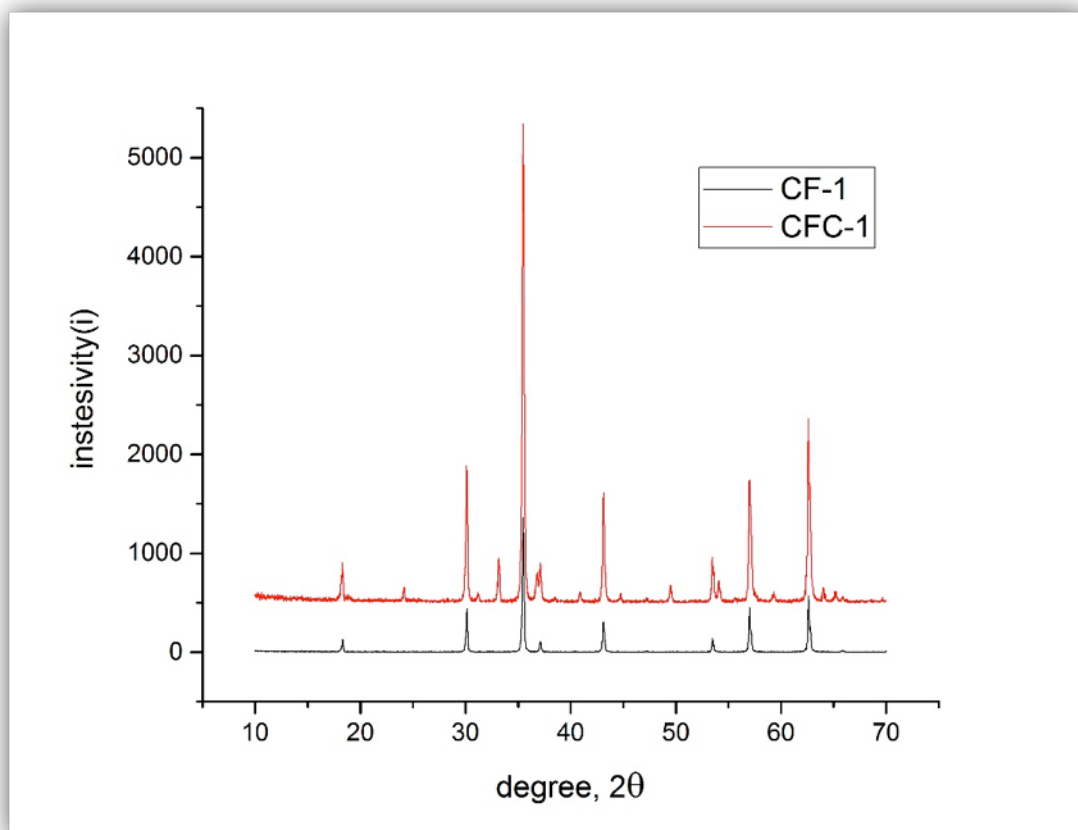
На графике видно, что закон Вегарда приблизительно выполняется, но из-за высокой погрешности параметров кристаллической решетки точное его выполнение оценить трудно. *Примечание: черные вертикальные линии показыва-*

ют значение погрешности параметра решетки.



Рентгенограмма образцов CF-4, CF-6 показывающая, что в CF-4 кроме феррита кобальта присутствует Fe_2O_3 , а CF-6 однофазный. Штрихами показаны пики, соответствующие данным из базы

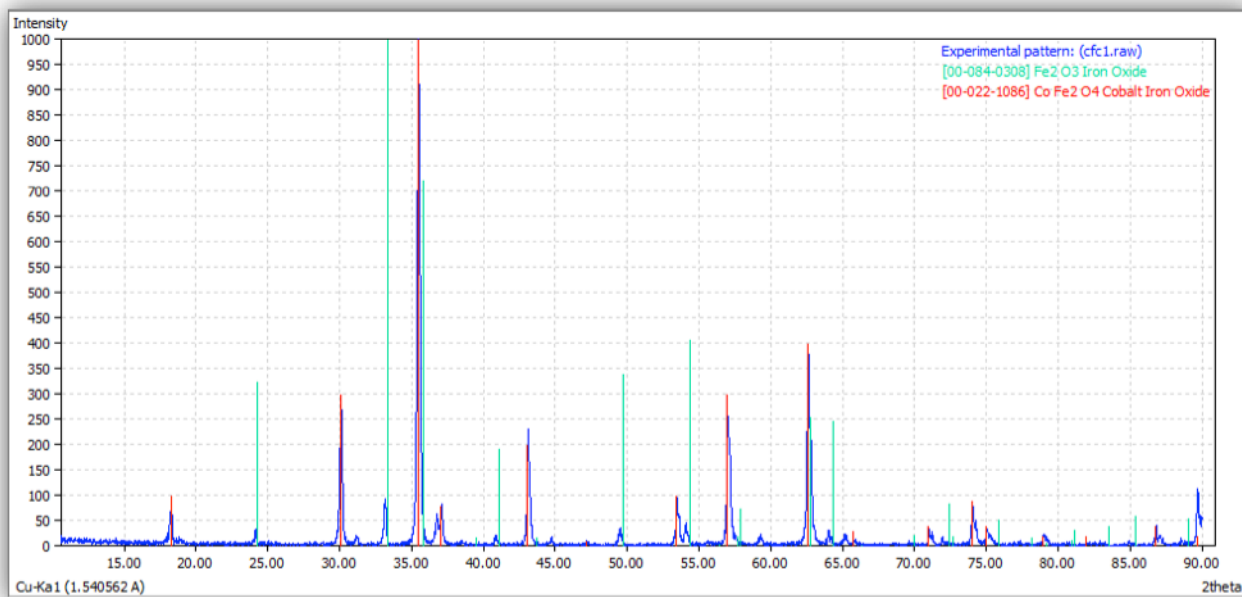
3. Температура $900^{\circ}C$, образцы CFC-1, CFC-2, CFC-3



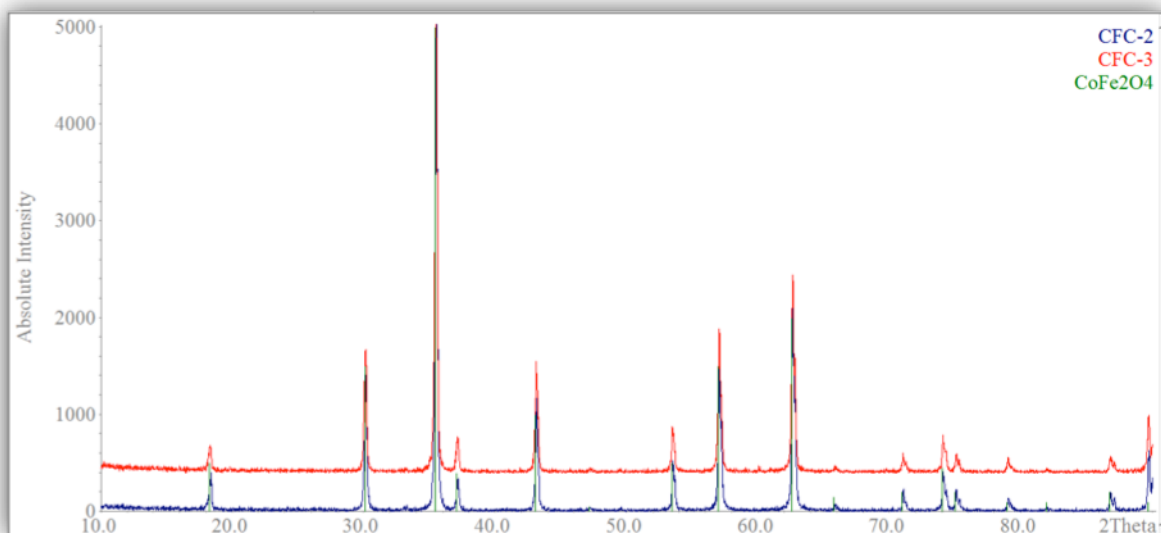
Графики рентгенограмм незамещенного феррита кобальта CF-1 и CFC-1

Все образцы обладают хорошей кристалличностью. По рентгенограммам видно, что образцы CFC-2 и CFC-3 однофазны, а образец CFC-1 в каче-

стве примеси содержат Fe_2O_3 . Образование шпинели нужного состава происходит во всех случаях, но при оксалатном осаждении также образуется оксид железа(3).

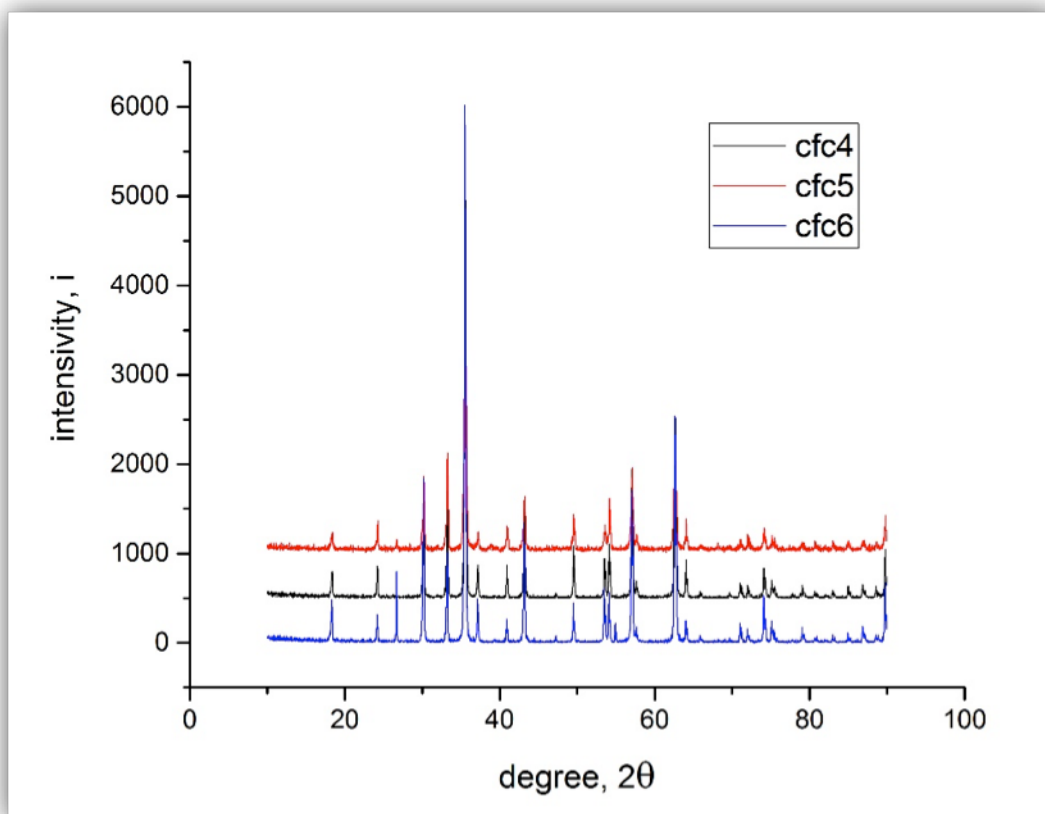


Рентгенограмма образца CFC-1, показывающая, что в нем кроме феррита кобальта присутствует Fe_2O_3 . Штрихами показаны пики, соответствующие данным из базы



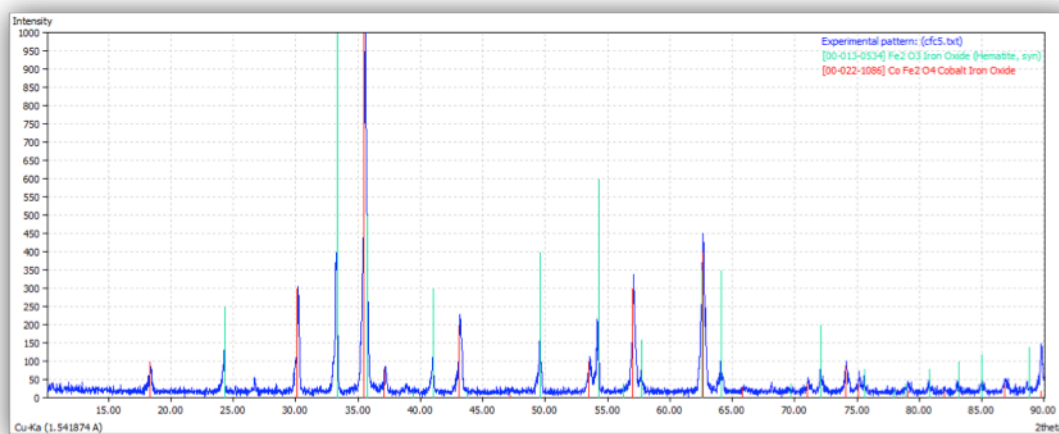
Рентгенограмма образцов CFC-2, CFC-3. Штрихами показаны пики, соответствующие данным из базы

4. Температура 900°C , образцы CFC-4, CFC-5, CFC-6



Графики рентгенограмм замещенного феррита кобальта (образцы CFC-4, CFC-5, CFC-6)

Несмотря на то, что все образцы обладают хорошей кристалличностью, по рентгенограммам видно, что они все не однофазны, в качестве примеси содержат Fe_2O_3 . Образование шпинели нужного состава происходит, но ее количество сравнимо с количеством примесей.



Рентгенограмма образца CFC-5, показывающая, что в нем кроме замещенного феррита кобальта присутствует Fe_2O_3 . Штрихами показаны пики, соответствующие данным из базы

Обобщенная таблица образцов, их качественного и количественного анализа и параметра кристаллической решетки

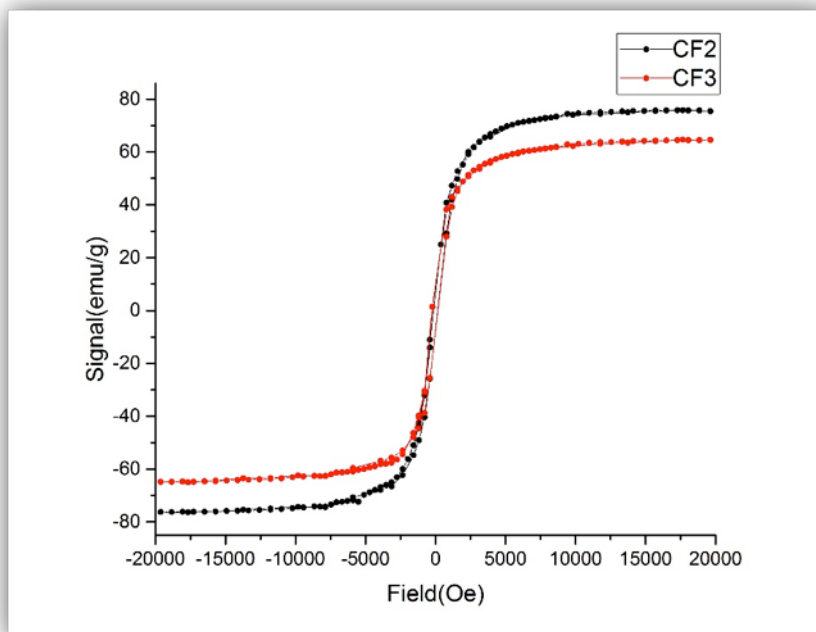
Образец	Состав	Массовый состав	Параметр ячейки CoFe_2O_4 , Å
CF-1	CoFe_2O_4	CoFe_2O_4 – 100%	8,389

CF-2	CoFe_2O_4	$\text{CoFe}_2\text{O}_4 - 100\%$	8,390
CF-3	CoFe_2O_4	$\text{CoFe}_2\text{O}_4 - 100\%$	8,383
CF-4	$\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$, Fe_2O_3	$\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{2,3}\text{O}_4 - 90,1\%$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 9,9\%$	8,374
CF-5	$\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, Fe_2O_3	$\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4 - 93,4\%$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 6,6\%$	8,372
CF-6	$\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4 - 100\%$	8,376
CFC-1	CoFe_2O_4	$\text{CoFe}_2\text{O}_4 - 80,0\%$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 20,0\%$	8,38(5)
CFC-2	CoFe_2O_4	$\text{CoFe}_2\text{O}_4 - 100\%$	8,388
CFC-3	CoFe_2O_4	$\text{CoFe}_2\text{O}_4 - 100\%$	8,389
CFC-4	$\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$, Fe_2O_3	$\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{2,3}\text{O}_4 - 67,9\%$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 32,1\%$	-
CFC-5	$\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, Fe_2O_3	$\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4 - 52,4\%$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 37,6\%$	-
CFC-6	$\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4 - 94,2\%$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 5,8\%$	-

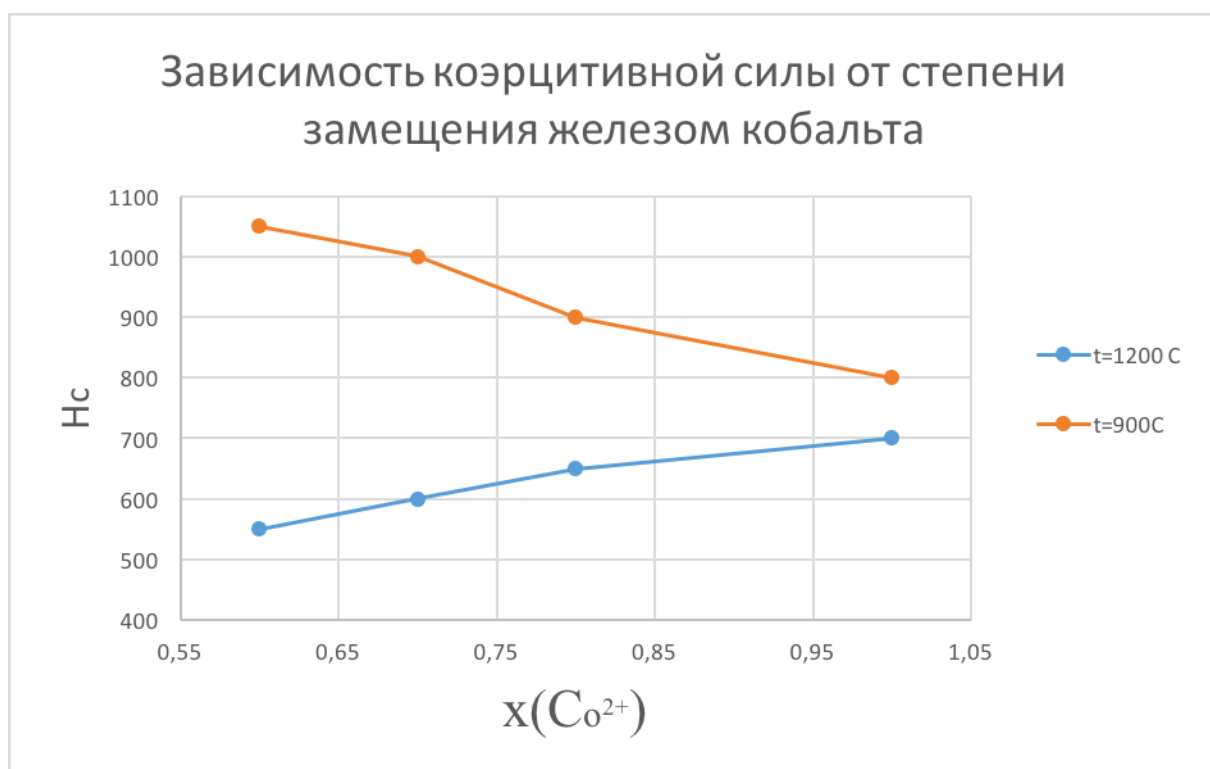
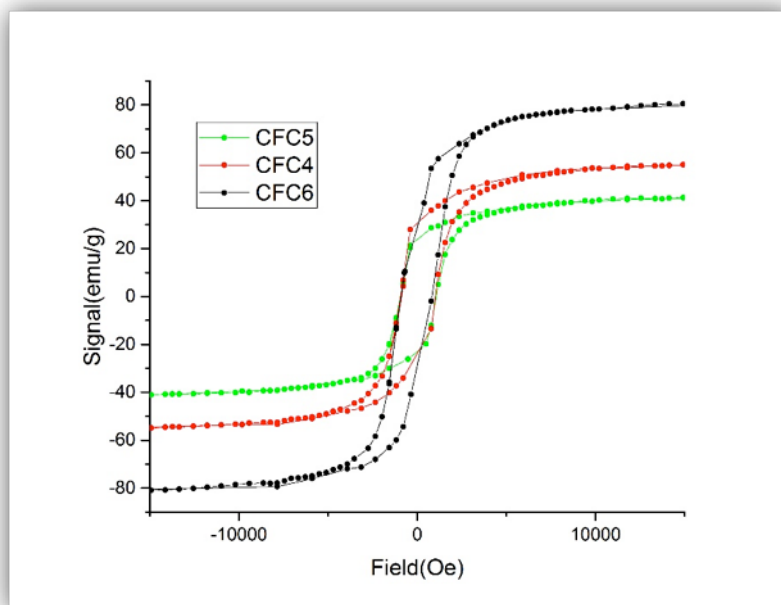
Магнитные измерения

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 графике приведённом справа видно, что коэрцитивная сила (H_C) образцов CF-2, CF-3 практически не меняется, в то время как намагниченность (M_S) меняется. Это можно объяснить тем, что образец CF-2 – однофазный, а CF3 – содержит, вероятно, примесь немагнитного Fe_2O_3 , ее количество соответствует 5%, что мало для проявления на РФА, но достаточно для изменения магнитных свойств образца.



На графике приведенном ниже видно, что H_C образцов CFC-4, CFC-5, CFC-6 незначительно увеличивается в таком порядке CFC-5, CFC-4, CFC-6, а намагниченность сильно зависит от примесей, согласно графикам логично предположить, что примесей в образце CFC-6 практически нет, в CFC-4 – 30 %, а в CFC-5 – 50%. По данным РФА этих образцов примесью является немагнитный Fe_2O_3 , что согласуется с результатами магнитных измерений.



Из приведенной выше диаграммы видно, что самой высокой коэрцитивной силой и намагниченностью обладают образцы, полученные цитратным способом при $t=900^0\text{ C}$. Зависимость между содержанием кобальта H_C практически линейная. Интересной зависимостью является то, что при $T=1200^0\text{ C}$ ко-

эрцитивная сила растет вместе с массовым содержанием кобальта, а при $T=900^{\circ}\text{C}$ с увеличением процентного содержания кобальта уменьшается H_C

Обобщенная таблица образцов, их коэрцитивной силы и намагниченности

Образец	H_C , Oe	M_S , emu/g
CF-1	550	25
CF-2	700	75
CF-3	700	65
CF-4	600	70
CF-5	550	70
CF-6	650	75
CFC-1	750	60
CFC-2	800	65
CFC-3	900	30
CFC-4	1000	50
CFC-5	1050	60
CFC-6	800	75

Выводы

- Для феррита кобальта CoFe_2O_4 образование однофазных образцов происходит при $T=900^{\circ}\text{C}$ при гидрокарбонатном и цитратном методах, в то время как для оксалатного метода данной температуры недостаточно, в чем мы убеждаемся при $T=1200^{\circ}\text{C}$, т.к. при данных условиях, независимо от способа получения шпинелей, образцы получают однофазными.
- Для шпинелей состава $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$, где $x=0,3; 0,4$ замещение при $T=900^{\circ}\text{C}$ происходит не полностью, при $T=1200^{\circ}\text{C}$ происходит также неполное замещение, но с более высокой массовой долей нужного нам продукта (количество примеси сокращается до 4 раз). Возможно, двухфазность образцов объясняется недостаточным временем отжига. Для образования замещенного феррита $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, в отличие от других замещенных шпинелей, $T=1200^{\circ}\text{C}$ является достаточной, а $T=900^{\circ}\text{C}$ приводит нас к образованию незначительной примеси.
- С увеличением степени замещения кобальтом на железо параметр кристаллической решетки увеличивается, что согласуется с законом Вегарда.
- Магнитные измерения показывают, что при $T=900^{\circ}\text{C}$ наибольшей коэрцитивной силой обладают ферриты с замещением Co на Fe ($\text{Co}_{0,6}$), а зависимость коэрцитивной силы от замещения является убывающая прямая. В то время как при $T=1200^{\circ}\text{C}$ наибольшей коэрцитивной силой обладают ферриты с незамещенной структурой (CoFeO_4), а зависимость коэрцитивной силы от замещения – возрастающая прямая. Это можно

объяснить размером образующихся частиц, а также количеством образовавшихся примесей (Fe_2O_3).

- В нашей работе использовались 3 разных метода: оксалатный, гидрокарбонатный, цитратный. Оксалатный метод – самый простой в исполнении, но порой его реальные результаты отличаются от ожидаемых, возможно это связано с размером частиц, образующихся при спекании. Гидрокарбонатный метод тяжелее в исполнении, по сравнению с предыдущим, но если его выполнение будет аккуратным, то результаты будут гораздо лучше. Это объясняется тем, что степень гомогенизации частиц будет выше. Цитратный метод прост в исполнении, дает самую высокую степень гомогенизации частиц и имеет лучшие результаты.

Благодарности

Мы очень признательны Тусову Льву Артемовичу за комплексную поддержку, помощь в обработке магнитных измерений, обжиг веществ, Жирову Александру Ивановичу за ценные советы и руководство по практикуму, Брылеву Олегу Александровичу за помощь и пристальное руководство по практикуму, Григорьевой Анастасии Вадимовне за оказанное содействие и помощь, Смирнову Евгению Васильевичу, Береговой Галине Давыдовне за мудрые советы, предоставленное помещение практикума и реактивы, Лебедеву Василию Александровичу за помощь в рентгенофазовом анализе. А также Слепцовой Анастасии Евгеньевне за магнитные измерения на весах Фарадея.

Наши пожелания

Будьте аккуратны при доставании различной посуды, т.к. ящики в практикуме заедают и все их содержимое может разбиться. Все образцы стоит перетирать в ступке перед отправкой на рентгенофазовый анализ (РФА). Заранее позаботьтесь о написании отчета.

Использованная литература

1. «Химия твердого тела», А.В. Кнотько, И.А. Пресняков, Ю.Д. Третьяков, Москва 2006г.
2. «Материаловедение: Учебник для высших технических учебных заведений», Б. Н. Арзамасов, И. И. Сидорин, Г. Ф. Косолапов, Москва 1986г.
3. «Термодинамика ферритов», Ю.Д. Третьяков, Ленинград 1967г.
4. «Химия твёрдого тела. Теория и приложения», А. Вест, перевод А.Р. Кауля и И.Б. Куценка, Мир 1988г.

5. «Многообразие видов магнитного упорядочения в твёрдых телах», К.М. Хёрд, Москва, Наука 1984г.
6. «Начала химического эксперимента», Д.О. Чаркин, А.И. Баранов, П.С. Бедоносов, Москва 2006г.
7. «Синтез шпинели $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$. Отчёт по десятинедельному практикуму», Н. Ярошинская, С. Корнейчук, Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006г.
8. «Синтез шпинелей $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Отчет по десятинедельному практикуму» Бородинов Н.С., Поляков А.Ю, Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, 2007г.
9. «Ферритовые материалы», В.А. Злобин, В.А. Андреев, Ю.С. Звороно, Ленинград, Энергия, 1970г.