

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

Отчет по десятидневному практикуму  
**Синтез и исследование свойств  
двойного перовскита состава**  
 **$Sr_2FeMoO_6$**

Выполнили студенты 1 курса:

Федоровский А.  
Сычева А.

Руководители:

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



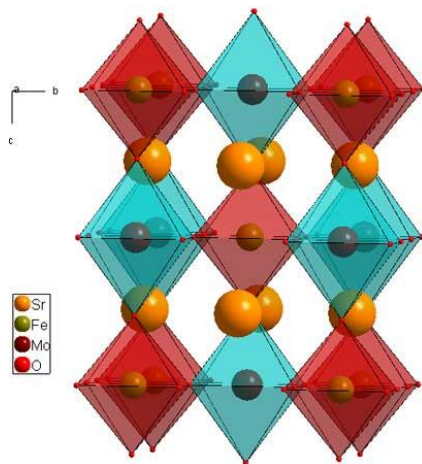
Москва

2016

## Оглавление

<i>Цель работы:</i> .....	3
<i>Экспериментальная часть</i> .....	4
Твердофазный синтез .....	4
Цитрат-нитратный золь-гель метод.....	5
Химическая гомогенизация .....	7
Стеклокерамический синтез .....	8
Синтез композитов .....	Ошибка! Закладка не определена.
<i>Анализ данных</i> .....	11
<i>Выводы</i> .....	16
<i>Использованная литература</i> .....	17

**Цель работы:** получить стеклокерамические композиты на основе двойных перовскитов ( $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ )



Задачи:

1. Получить фазу двойного перовскита
  - твёрдофазным спеканием
  - цитрат-нитратным методом
  - методом химической гомогенизации
  - стеклокерамическим методом
2. Получить композит на основе ранее полученной фазы перовскита и бората стронция.
3. Получить оксидное стекло методом быстрой закалки расплава.
4. Получить и исследовать стеклокерамику отжигом стекла в восстановительной атмосфере.
  - получить с максимальным выходом, изменяя температуру
  - получить с максимальным выходом, изменяя время отжига
5. Сравнение композитов из порошкообразных прекурсоров и стеклокерамики (фазовый состав, магнитные свойства).

## Экспериментальная часть

### Твердофазный синтез (метод механической гомогенизации,

керамический метод)

Этот метод основан на отжиге оксидов в восстановительной атмосфере. В качестве исходных веществ были взяты: оксид железа(III)  $Fe_2O_3$ , карбонат стронция  $SrCO_3$ , оксид молибдена(VI)  $MoO_3$ . Навески твердых веществ были гомогенизированы в ступке.

Добавлено примечание ([b1]): сумбурно написано

Далее для получения более однородной смеси часть полученной навески была измельчена в планетарной мельнице.

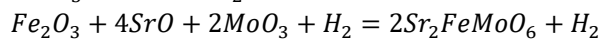
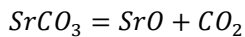
Для удаления  $CO_2$  смесь веществ была обожжена в муфеле. Затем оба образца были подвергнуты отжигу в восстановительной атмосфере (5%  $H_2$  95%  $Ar$ ) при температуре 1150 °C в течение 2х часов.

Схема процесса:  $Fe_2O_3 + 2SrCO_3 + MoO_3 \rightarrow Sr_2FeMoO_6$

Массы исходных веществ, необходимые для получения  $Sr_2FeMoO_6$  в расчете на 10 г готового вещества

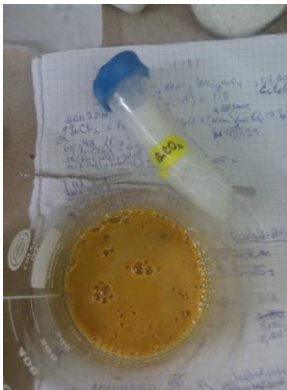
Вещество	M (молярная масса)	n (моль)	m (масса)
$Sr_2FeMoO_6$	423,06	0,02364	10
$Fe_2O_3$	159,7	0,0118	1,884
$SrCO_3$	141,62	0,0473	6,982
$MoO_3$	143,94	0,02364	3,403

Уравнения реакций:



## Цитрат-нитратный золь-гель метод

Были приготовлены навески порошков: карбонат стронция ( $SrCO_3$ ), нонагидрат нитрата железа(III) ( $Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O$ ), молибдат аммония ( $(NH_4)_2MoO_6$ ), лимонная кислота ( $C_6H_8O_7$ ), а затем измельчены в ступке. Смесь веществ была растворена в небольшом количестве воды. Так как не все вещества растворимы (рис.1), то раствор был получен с помощью добавления концентрированной азотной кислоты. При полном растворении раствор приобрел ярко-желтый цвет (рис. 2)



1



2

Полученный раствор был доведен до pH=7 добавлением водного раствора аммиака, помещен в фарфоровую чашу и поставлен на песочную баню (рис. 3). Для ускорения процесса через раствор был пропущен воздух. Наблюдалось уменьшение объема. Раствор постепенно начал переходить в густую вязкую жидкость-гель. По мере разложения лимонной кислоты расплав превратился в «пепел» (рис.4).



3



4

Промежуточный продукт был измельчен в ступке и отожжен в муфеле в течение 2 часов при температуре 500 °С, чтобы избавиться от углерода в смеси (рис. 5 и 6).

Полученный продукт отожжен в восстановительной атмосфере при температуре 1200 °С в течение 15-ти часов.



5



6

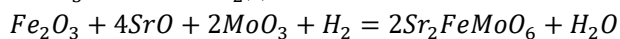
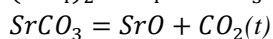
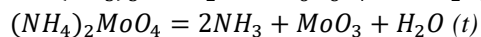
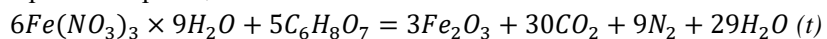
Масса исходных веществ, необходимая для получения  $Sr_2FeMoO_6$  в расчете на 10 г готового вещества

Схема процесса:  $Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O + 2SrCO_3 + (NH_4)_2MoO_4 = Sr_2FeMoO_6$

Вещество	М (молярная масса)	n (моль)	m (масса)
$Sr_2FeMoO_6$	423,06	0,02364	10
$Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O$	404	0,02364	9,55
$SrCO_3$	141,62	0,0473	6,979
$(NH_4)_2MoO_4$	195,94	0,02364	4,632
$C_6H_8O_7$	192,14	0,09458	54,517

$n(Sr) + n(Fe) + n(Mo) : n(Cit) = 1:3$  (сумма моль компонентов, содержащих такие элементы как Sr, Fe, Mo в 3 раза меньше моль лимонной кислоты)

Уравнения реакций:

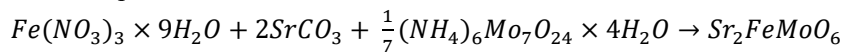


## Химическая гомогенизация

В качестве исходных порошков были взяты: карбонат стронция ( $SrCO_3$ ), нонагидрат нитрата железа (III) ( $(FeNO_3)_3 \times 9H_2O$ ), дигидрат парамолибдата аммония ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ) Были сделаны навески веществ, которые в дальнейшем были перетерты в ступке.

Далее смесь была подвергнута отжигу в восстановительной атмосфере (5%  $H_2$ , 95%  $Ar$ ) при температуре 1200 в течение 15-ти часов.

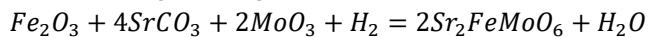
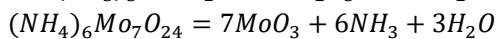
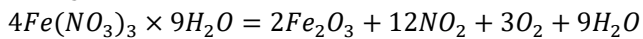
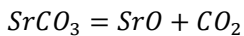
Схема процесса:



Масса исходных веществ, необходимая для получения  $Sr_2FeMoO_6$  в расчете на 10 г готового вещества

Вещество	M (молярная масса)	n (моль)	m (масса)
$Sr_2FeMoO_6$	423,06	0,02364	10
$Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O$	404	0,02364	9,55
$SrCO_3$	141,62	0,0473	6,979
$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \times 4H_2O$	1235,58	0,003377	4,17

Уравнения реакций:



## Стеклокерамический синтез

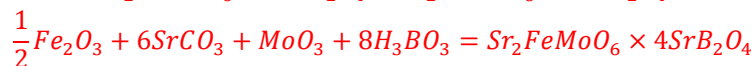
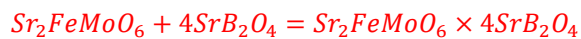
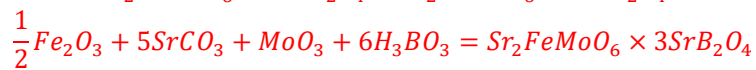
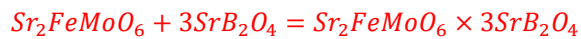
Фаза перовскита также содержится в стекле состава  $Sr_2FeMoO_6 \times xSrB_2O_4$

Навески порошков  $Fe_2O_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $MoO_3$  и  $H_3BO_3$  были помещены в ступку и измельчены. Далее измельченная смесь веществ была помещена в платиновую чашку и подвержена плавлению в высокотемпературной трубчатой печи при  $1310^\circ C$  в течение 2 часов. Затем расплав закачивали быстрым охлаждением вращающимися металлическими валками.

Полученные аморфизованные прекурсоры подвергались восстановительным отжигам в атмосфере 95 % аргона и 5 % водорода при температурах  $800^\circ C$  и  $850^\circ C$  в течение двух часов. В результате получалась стеклокерамика.



Схема процесса:

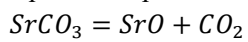


Масса исходных веществ, необходимая для получения  $Sr_2FeMoO_6$  в расчете на 10 г готового вещества

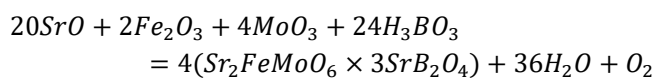
Вещество	M(молярная масса)	n(моль)	m(масса)
$Sr_2FeMoB_{12}O_{30}$	1462,47	0,0068	10
$Fe_2O_3$	159,7	0,00342	0,546
$SrCO_3$	141,62	0,0547	7,747
$MoO_3$	143,94	0,0068	0,984
$H_3BO_3$	61,81	0,0816	5,04



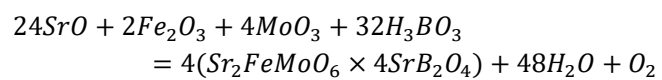
Уравнения реакций:



1:3



1:4

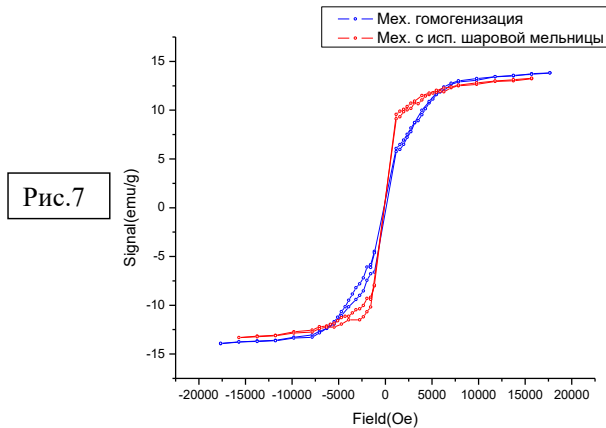


## ***Синтез композитов***

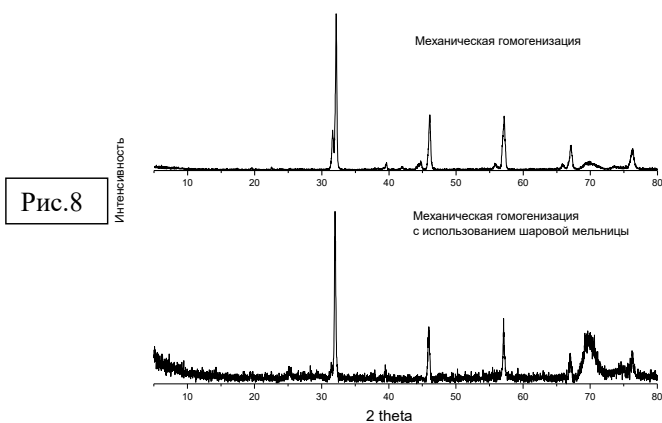
Также была синтезирована еще одна серия образцов с идентичным стеклокерамике составом, но по другой методике. Сначала по керамической методике путем отжига перемолотых в шаровой мельнице порошков оксидов молибдена и железа, карбоната стронция была получена керамика состава  $Sr_2FeMoO_6$ . Полученная керамика была смешана с карбонатом стронция и борной кислотой для получения композитов номинального состава  $Sr_2FeMoO_6 + 4SrB_2O_4$  (1:4),  $Sr_2FeMoO_6 + 4SrB_2O_4$  (1:6) и подвержена изотермическому отжигу в восстановительной атмосфере при температурах 800°C и 850°C в течение двух часов.

## Анализ данных

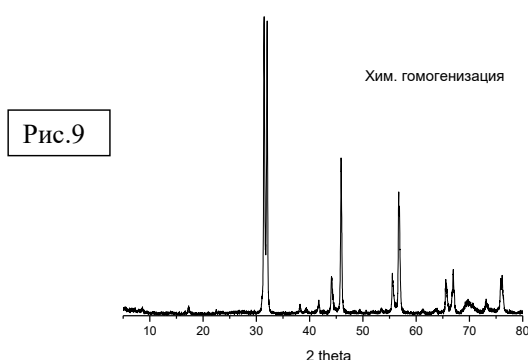
1. Образец, полученный твердофазным спеканием механически гомогенизированных исходных веществ:



Исходные вещества для образца 1 измельчались вручную; для образца 2 было проведено дополнительное измельчение в шаровой мельнице. После отжига в восстановительной атмосфере в обоих случаях была получена магнитная фаза двойного перовскита. Полевые зависимости намагниченности представлены на рисунке 7. У двойного перовскита, полученного спеканием измельченных вручную веществ, намагниченность на 0,5166 э.м.е/г больше образца 2, что можно объяснить худшим кристаллическим качеством, приводящим к меньшему магнитному моменту.



2. Помимо твердофазного спекания, были также опробованы способы химической гомогенизации исходных веществ и цитратно-нитратный способ получения двойного перовскита. У образца, полученного методом химической гомогенизации, наблюдается слабая намагниченность. Это связано с низким содержанием целевой фазы в образце. Таким образом, можно сделать вывод, что данный метод неэффективен.



Образец, полученный цитратно-нитратным методом, показывает парамагнитные свойства. Таким образом, в полученном образце нет или пренебрежимо малое количество двойного перовскита необходимого состава. Скорее всего, в процессе обжига в муфельной печи не весь углерод был выведен из исходной смеси, что привело к более глубокому восстановлению и нарушению кислородной стехиометрии.

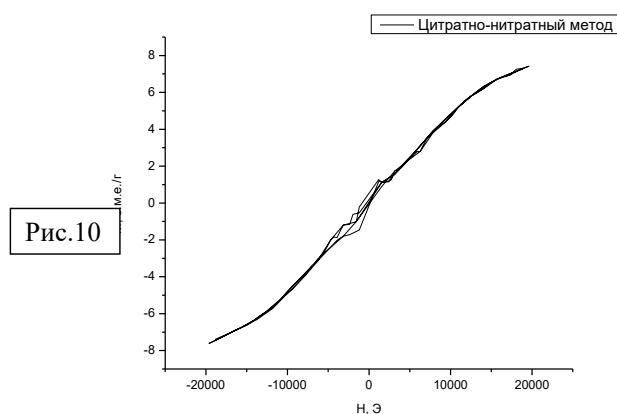
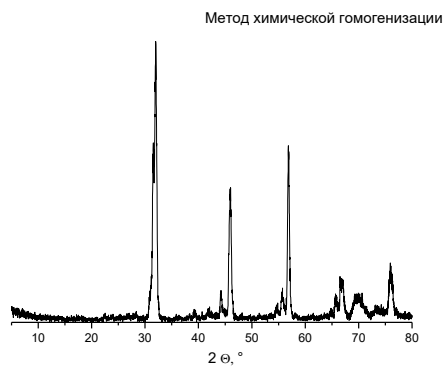


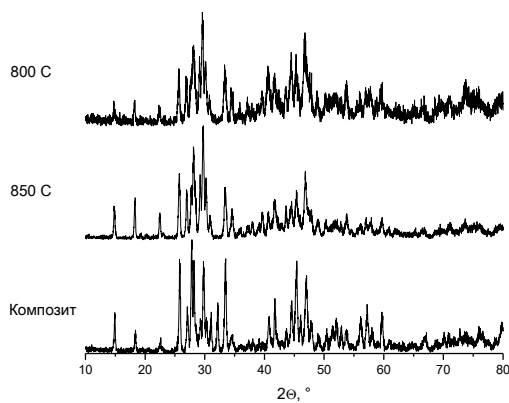
Рис.11



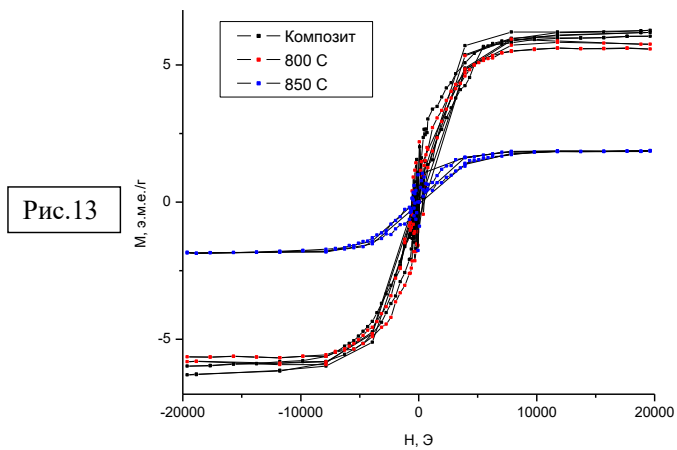
3. Помимо приведенных выше способов, в работе также было исследовано образование фазы двойного перовскита при отжиге стекла на основе оксида бора в восстановительной атмосфере. Были исследованы составы с отношением целевая фаза:стекло 1:3 и 1:4.

Для обоих соотношений были приготовлены образцы методом отжига при разных температурах, а также контрольный образец, полученный спеканием полученного ранее двойного перовскита со стеклом. Был проанализирован фазовый состав:

Рис.12

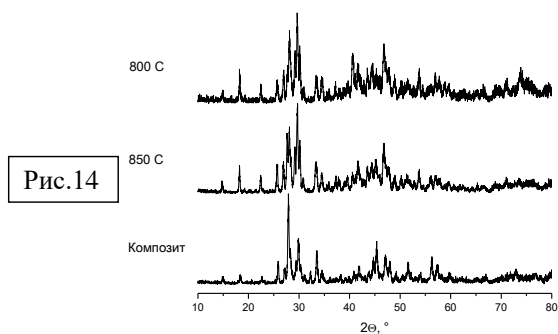


Соотношение 1:4. Фазовый состав образцов, полученных восстановлением стекла, подобен контрольному образцу с известным содержанием целевой фазы



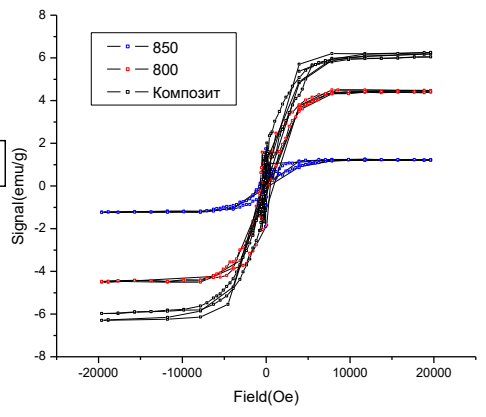
Данные магнитометрии показывают, что образец, полученный при 800 градусах, содержит намного больше фазы двойного перовскита, чем образец, полученный при 850 градусах.

Соотношение 1:3.



Исходя из наблюдаемых пиков, фазовый состав полученных образцов одинаков, различаются только процентные содержания отдельных фаз.

Рис.15



## ***Выводы***

- Были опробованы разные методы подготовки прекурсоров для получения фазы двойного перовскита методом отжига.
- Для получения чистой фазы самым эффективным способом оказалось твердофазное спекание гомогенизированных исходных веществ, другие методы получения чистого двойного перовскита оказались менее эффективными.
- Также, было исследовано образование данной фазы при восстановлении стекла, содержащего исходные элементы Sr-Fe-Mo в стехиометрическом соотношении. Было выяснено, что двойной перовскит в таких условиях тоже образуется.
- Был получен композит на основе ранее полученной фазы перовскита и бората стронция. Его дифрактограмма была сравнена с дифрактограммой восстановленного стекла, было показано, что фазовый состав образцов двух типов одинаков.
- Была собрана и проанализирована информация о влиянии времени и температуры отжига на образование целевой фазы. Выяснено, как это влияет на процентное содержание фазы двойного перовскита в получаемых образцах, величина которого была получена расчетом результатов, полученных методом магнитометрии.



## *Использованная литература*

«Magnetic and electronic properties of a single crystal of ordered double perovskite Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>», Y. Tomioka, T. Okuda, Y. Okimoto, R. Kumai, and K.-I. Kobayashi, 2000

«Журнал структурной химии»./ том 49 №5/, В.В.Банников, И.Р.Шенин, В.Л.Коживников, А.Л.Ивановский, 2008.-815с.  
(<http://www.sibran.ru/upload/iblock/c54/c5473e7ab07dcf62c4d93060c356f64f.pdf>)

«Химия твердого тела», Вест А. : «Мир», 1988.