

Hidrotermalna sinteza feritov

Hydrothermal synthesis of ferrites

M. Rozman, M. Drofenik, Institut Jožef Stefan, Univerza v Ljubljani, Jamova 39, Ljubljana, Slovenija

S hidrotermalno sintezo smo pripravili MnZn ferit. Spremljali smo nastanek ferita v odvisnosti od pH suspenzije. Dobljen feritni prah smo karakterizirali z uporabo TEM, SEM, rentgenske praškovne analize, TGA ter z merjenjem magnetizacije. Preiskusili smo tudi termično stabilnost prahu v različnih atmosferah.

Ključni besedi: MnZn feriti, hidrotermalna sinteza

MnZn ferrite was prepared by hydrothermal synthesis. The formation of MnZn ferrite was identified at various pH values of the starting suspension. Ferrite powder was analysed with TEM, SEM, XRD, TG and magnetic measurements. Thermal stability in different atmospheres as checked.

Key words: MnZn ferrites, hydrothermal synthesis

1 Uvod

Fini keramični prahovi postajajo pomemben dejavnik v modernih keramičnih raziskavah. Znanih je več različnih načinov za pripravo keramičnih prahov z majhnimi delci, kot npr. koprecipitacija, razpršilno sušenje oz. zmrzovanje, sol-gel postopek in hidrotermalni postopek. Med temi postopki je hidrotermalna sinteza zelo perspektivna. To je tipična sinteza, za katero je značilno, da nastanejo fini delci iz mnogo manjših delcev kot so skupki atomov, molekule, ioni ali atomi. Zaradi relativno nizke temperature, pri kateri sinteza poteka, postaja hidrotermalni postopek vzporedno z višanjem cene energije privlačen za sintezo keramičnih prahov. Zaradi homogenosti, enakomerne zrnivosti ter sinterabilnosti teh prahov je možno, da bo hidrotermalna sinteza postala zelo pomembna pri sintezi keramičnih prahov za elektronsko keramiko v bližnji prihodnosti^(1,2).

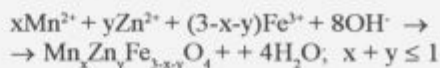
Znani sta dve hidrotermalni metodi, ki vodita do sinteze MnZn feritov: i) nevtralizacija in oksidacija zmesi kovinskih hidroksidov, ki vsebujejo Fe^{2+} ⁽³⁾ in ii) nevtralizacija raztopine, ki vsebuje trivalentno železo z amonijakom⁽⁴⁾. Med nadzorovano hidrotermalno sintezo ferita iz zmesi, ki vsebuje poleg Fe^{2+} oz. Fe^{3+} ionov še ustrezno količino Zn^{2+} in Mn^{2+} ionov lahko dobimo homogen monodisperzen feritni prah. Oblika in velikost delcev ter njihova kristaliničnost sta povezani s kontrolo temperature, pritiska in pH raztopine med hidrotermalnim postopkom. Namen našega dela je bil študij povezave med homogenostjo in morfologijo feritnega prahu v odvisnosti od pH suspenzije.

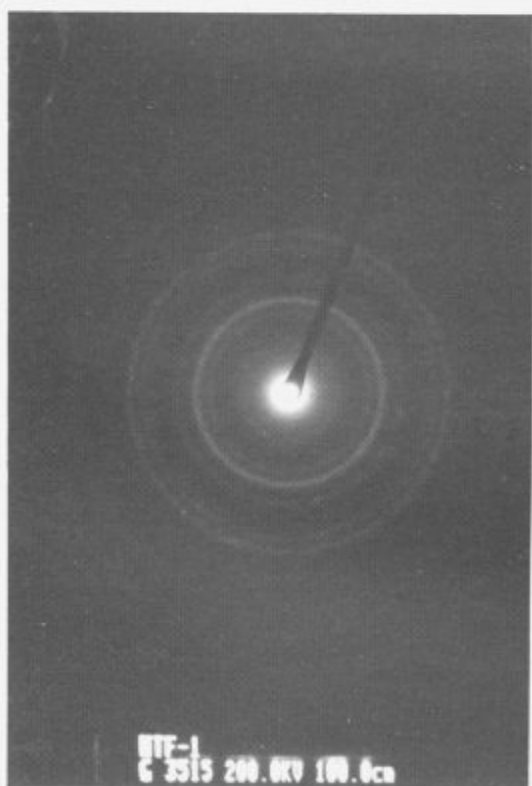
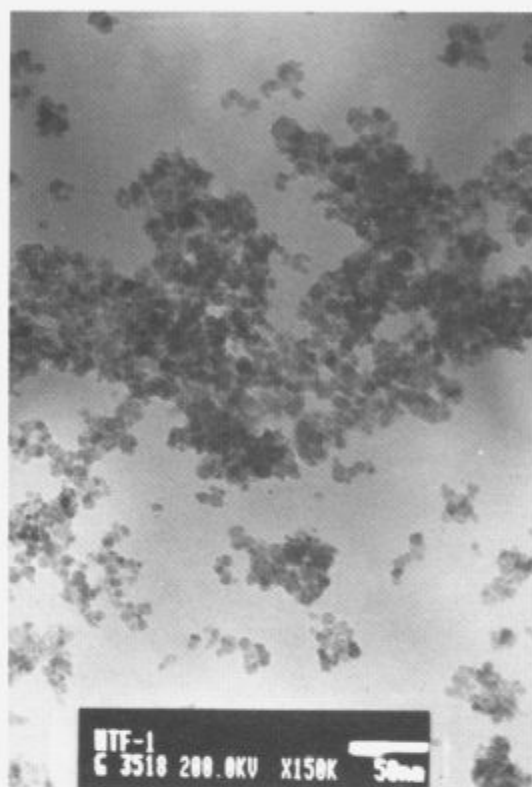
2 Eksperimentalno delo

Za hidrotermalno sintezo MnZn ferita smo uporabili raztopino ustreznih nitrátov. Stehiometrično množino nitrátov (izhodna sestava je bila $\text{Mn}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_2\text{O}_4$) smo raztopili v deionizirani vodi ter raztopino (začetni pH ≈ 1) obarjali z razredčenim amonijevim hidroksidom. Končni pH suspenzije smo spreminjali od 7.6 - 11. Sinteza je potekala v avtoklavu dve uri pri temperaturi 145°C. Po opravljeni sintezi smo posodo ohladili, vsebino filtrirali in prah sprali z etanolom. Dobljen feritni prah smo karakterizirali z uporabo praškovne rentgenske analize, transmisijske elektronske mikroskopije in SEM. Opravili smo tudi magnetne meritve ter izmerili magnetizacijo ferita pri sobni temperaturi. Sestavo ferita smo določili z energijsko disperzivno analizo (EDXS).

3 Rezultati in diskusija

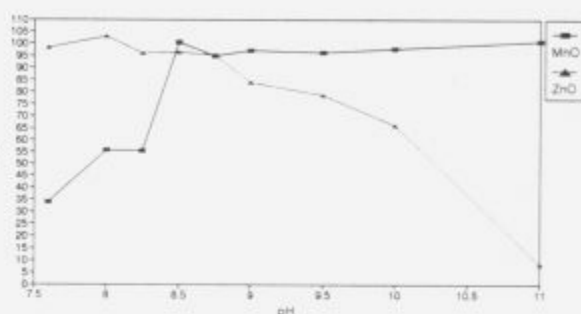
Prahi MnZn ferita, pripravljene s hidrotermalno sintezo, so bili kristalinični ter monodisperzni (slika 1). Povprečna velikost zrn je bila pod 10 nm. Določili smo jo s pomočjo zveze, ki povezuje širino rentgenskega uklona s povprečno velikostjo kristalitov $d_x = 8 \text{ nm}$; $d_x = 0.94 \lambda / \beta \cos \Phi$. Naše raziskave hidrotermalne sinteze MnZn ferita so pokazale, da je potek hidrotermalne sinteze pri konstantni temperaturi in pritisku močno odvisen od pH vrednosti suspenzije. Hidrotermalna sinteza MnZn ferita je povezana s sledečo kemijsko reakcijo⁽³⁾:





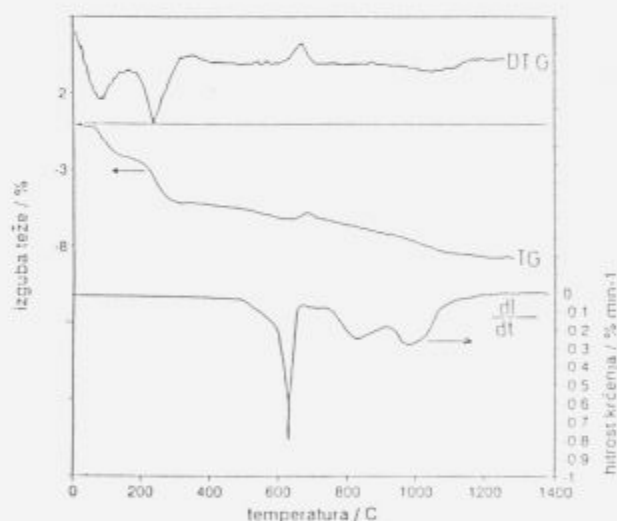
Slika 1: TEM posnetek (s pripadajočo elektronsko difrakcijo) feritnega prahu, pripravljenega s hidrotermalno sintezo pri 145°C ter času 2 uri. Izmerjena povprečna velikost delcev $d_s = 8$ nm

Figure 1: TEM image and electron diffraction pattern of hydrothermal prepared (145°C, 2 hours) ferrite powder. Measured medium grain size $d_s = 8$ nm.



Slika 2: Razmerje med izmerjeno in teoretično vsebnostjo (v mol %) MnO oz. ZnO v $Mn_{1/2}Zn_{1/2}Fe_2O_4$ v odvisnosti od pH vrednosti suspenzije.

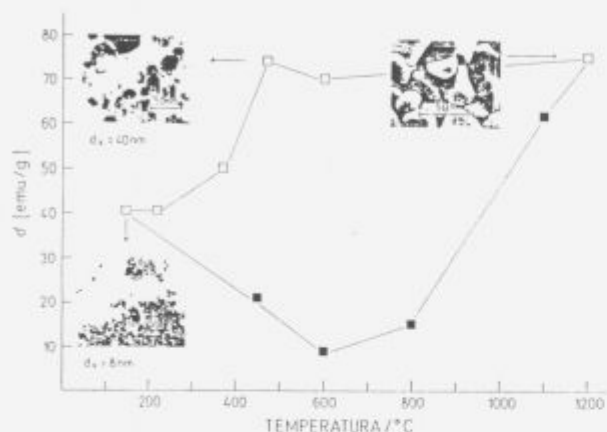
Figure 2: Ratio (in mol %) of measured and theoretical MnO and ZnO content in $Mn_{1/2}Zn_{1/2}Fe_2O_4$ as a function of suspension pH value.



Slika 3: Termogravimetrična analize (TG, DTG) ter skrček med žganjem $\Delta L / \Delta TL$ MnZn ferita na zraku.

Figure 3: Thermogravimetric analysis (TG, DTG) and shrinkage rate $\Delta L / \Delta TL$ of MnZn Ferrite during firing in air.

Reakcija poteka v prisotnosti OH^- ionov in je zaradi tega odvisna od pH vrednosti raztopine. Na **sliki 2** je sestava ferita v odvisnosti od pH suspenzije pri 145°C in ustreznem ravnotežnem pritisku. Rezultati kažejo, da obstaja relativno ozko območje pH (okoli pH = 8,5), kjer je možno sintetizirati stehiometričen ferit $Mn_{1/2}Zn_{1/2}Fe_2O_4$. Pri višjih vrednostih pH se v ferit ne vgradi dovolj cinkovih ionov Zn^{2+} , medtem ko se pri nižjih vrednostih pH ne vgrajuje ustrezna množina Mn^{2+} ionov, ki ostanejo v matični raztopini. Mikroanaliza posameznega kristalita MnZn ferita, sintetiziranega pri pH = 8,5 je potrdila, da imajo



Slika 4: Magnetizacija v odvisnosti od temperature žganja v atmosferi brez prisotnosti kisika ($\square$) in v atmosferi kontaminirani s kisikom ($\blacksquare$) ter ustrezne slike prahov.

Figure 4: Magnetisation of MnZn ferrite versus firing temperature in inert atmosphere ($\square$) and atmosphere contaminated with oxygen ($\blacksquare$) and pictures of corresponding powders.

hidrotermalno pripravljeni MnZn feriti željeno kemijsko sestavo.

Termogravimetrična analiza ferita (slika 3) je v skladu s splošno znanimi ugotovitvami v zvezi s spremembo stehiometrije ferita pri višjih temperaturah, t.j. nastankom ravnovesne množine Fe^{2+} ionov pri višji temperaturi (nad 800°C) in ustreznim izpustom kisika⁽⁶⁾. Izguba teže pri nižjih temperaturah (pod 350°C) je posledica prisotnosti vlage in nečistoč (amonijev nitrat).

Razlika med preiskovanim feritnim prahom in prahovi, pripravljenimi na klasični keramični način, je v tem, da pri hidrotermalno pripravljenih feritih poteče skoraj popolna oksidacija mangana $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ pri 690°C , ki povzroči razpad MnZn ferita. Sorazmerno velika specifična površina MnZn ferita, $d = 10\text{nm}$ ($S = 6/d \approx 120\text{ m}^2/\text{g}$), ter kemijska afiniteta Mn^{2+} do oksidacije⁽⁷⁾ vodi do razkroja $\text{Mn}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na ZnFe_2O_4 , Mn_2O_3 ter $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ⁽⁸⁾. Odvod dilatometrične krivulje (na sliki 3 spodaj) ima tri maksimume. Prvi najizrazitejši pri 650°C , je posledica zgoraj omenjene oksidacije $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ in razpada MnZn ferita. Ostala dva sta povezana s skrčkom pri sintranju.

Meritve magnetizacije so v skladu s navedenim. Na sliki 4 je prikazana magnetizacija MnZn ferita, žganega v vakuumu ter žganega v dušiku onesnaženim s kisikom ($\approx 0,01\text{ vol}\%\text{O}_2$). V inertni atmosferi (vakuum) zadržijo feritni delci svojo kemijsko sestavo. Magnetizacija nano delcev ferita je odvisna od njihove narave - velikosti, kristalne strukture in kemijske sestave. Feritni delci velikosti okoli 10 nm so superparamagnetni⁽⁹⁾; zaradi tega je

njihova navidezna magnetizacija nižja od dejanske⁽¹⁰⁾. Z višanjem temperature žganja zrna rastejo in delci pri 40 nm prerastejo kritično velikost ter izgubijo superparamagnetne lastnosti. Magnetizacija doseže vrednost, značilno za to sestavo MnZn ferita⁽¹¹⁾. Pozneje se magnetizacija bistveno ne spreminja. V primeru, ko segrevamo feritni prah v pretoku plina kontaminiranega s kisikom, MnZn ferit razpada, kar vodi do močnega znižanja magnetizacije. Pri temperaturah nad 800°C , ko postane Mn^{2+} stabilen ion, MnZn ferit ponovno nastaja in magnetizacija se poveča. Reaktivnost feritnih prahov, z velikostjo zrn v nano področju, s kisikom se bistveno razlikuje od konvencionalnih feritnih prahov s povprečno zrnovostjo $zrn \approx 1\text{ }\mu\text{m}$. Nano-zrna ferita popolnoma razpadejo med segrevanjem na zraku še preden doseže MnZn ferit temperaturo, pri kateri je stabilen. Feritni prah postane heterogen in spremenijo se mu vse bistvene lastnosti, ki so potrebne za kontroliran razvoj keramične mikrostrukture med sintranjem. Če hočemo izrabiti prednosti hidrotermalno sintetiziranih MnZn feritnih prahov, moramo v kritičnem temperaturnem območju ferite segrevati v zelo čisti atmosferi. Pri temperaturah nad 800°C , ko postane MnZn ferit na zraku stabilen, bo teklen proces sintranja MnZn feritov na zraku nemoten. V tem primeru bo možno izrabiti vse prednosti, ki jih omogoča hidrotermalno pripravljen MnZn ferit omogoča, t.j. kontroliran razvoj keramične mikrostrukture.

4 Sklep

Sestava in izkoristek MnZn ferita, sintetiziranega pri temperaturi 145°C , sta močno odvisni od pH suspenzije. Morfologija feritnega prahu ni bistveno odvisna od temperature in časa sinteze.

Dobljen MnZn feritni prah je monodisperzen z okroglimi delci velikosti 8 nm . Feritni prah je superparamagnet in občutljiv na oksidacijo. Med segrevanjem na zraku postane feritni prah heterogen in njegove magnetizacija se močno zmanjša.

5 Literatura

- S. Komarneni, R. Roy, E. Brevel, M. Ollinen, Y. Suwa, "Hydrothermal Route to Ultrafine Powders Utilizing Single and Diphasic Gels", *Advanced Ceramic Materials*, 1(1) 87-92 (1986)
- W. J. Dawson, "Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders", *Cer. Bull.* 67(19), 1673 (1988)
- F. Hasegawa, K. Watanabe, K. Nakatsuka, "Size Control of Mn-Zn Ferrite Particles Synthesized by the Hydrothermal Process", *Ferrites, Proceedings of the ICF 6* 1992, p. 125
- S. Komarneni, E. Fregean, E. Breval and R. Roy, "Hydrothermal Preparation of Ultrafine Ferrites and their Sintering", *J. Am. Cer. Soc.*, 7(11), C-26-C-28 (1988)
- G. Schikorr, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 212-233 (1933)
- P. I. Slick, "A Thermogravimetric Study of the Equilibrium Relations between a MnZn Ferrite and O_2/N_2 Atmosphere", *Proceedings of the International Conference on Ferrites*, Ed. Sugimoto, Tokyo 1970, p. 81
- R. Marinean, M. Paulus, "Chart of $P(\text{O}_2)$ versus Tempe-

- ature and Oxidation Degree for MnZn Ferrites", IEEE Transaction on Magnetics, Mag 11(5), 1312 (1975)
- ⁸ M. Rozman, D. Kolar, M. Drofenik, Synthesis of doped MnZn Ferrite by Chemical Method, 3rd Euro-Ceramics, Vol1: Processing of Ceramics, 1993, p. 341.
- ⁹ T. Pannaparayil, R. Marande, S. Komarneni, "Magnetic Properties of High-density Ferrites", J. Appl. Phys. 89(1), 5349 (1991)
- ¹⁰ P. W. Selwood, "Chemisorption and Magnetisation", Academic Press, London 1975, p. 17
- ¹¹ J. Smith, H. P. J. ijn, "Ferrites", Phillips Tech. Library 1962, Eindhoven, p. 182