

Зиновик Е.В. (Кировоградский НТУ), Приседский В.В. (ДонНТУ),
Максимова Е.М., Наухацкий И.А., Стругацкий М.Б. (Таврический НУ)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ СИСТЕМЫ Co-Mn-Fe-O

Синтезированы на воздухе твердые растворы со структурой шпинели в системе Co-Mn-Fe-O. При содержании Co₃O₄ более 50% мол. происходит распад растворов на две шпинельные фазы. Вся шпинельная область разбита на три участка с аддитивной зависимостью свойств от состава, где компонентами растворов, определяющими свойства, являются химические соединения, расположенные в их вершинах. Выведены уравнения, позволяющие рассчитывать структурно не чувствительные свойства твердых растворов любого состава.

Кобальтсодержащие твердые растворы со структурой шпинели используют при получении функциональных материалов с термостабильными свойствами [1–3]. Такие растворы в системе Co-Mn-Fe-O, кроме того, интересны для физико-химического анализа, поскольку все входящие в их состав металлы имеют переменную валентность. Можно ожидать сложных окислительно-восстановительных процессов и структурных превращений, затрудняющих получение гомогенных растворов.

Синтез новых однофазных твердых растворов и получение отсутствующих зависимостей состав–свойство — цель настоящей работы. Применяли керамическую технологию [1]. Исходными составляющими являлись оксиды: Fe₂O₃, MnO₂, Co₃O₄ квалификации «ч.д.а.», которые перемешивали и мололи с водой в шаровой мельнице в течении 24 ч. Затем смесь сушили и обжигали на воздухе при 1070 К в течение 8 ч.

Таблица. Состав и температура окончательного обжига на воздухе оксидов со структурой шпинели в системе Co- Mn-Fe-O

№ образца	Система	Состав (x)	Температура обжига и закалки, К	Фазовый состав образцов
1	(Mn Fe ₂ O ₄) _x (CoFe ₂ O ₄) _{1-x}	0,25	1400	S
		0,40	1430	S
		0,50	1445	S
		0,67	1475	S
2	(Mn ₃ O ₄) _x (CoFe ₂ O ₄) _{1-x}	0,25	1370	S
		0,40	1370	S
		0,50	1370	S
		0,67	1370	S
3	(Co Mn ₂ O ₄) _x (Fe ₃ O ₄) _{1-x}	0,15	1670	S
		0,25	1620	S
		0,33	1520	S
		0,50	1470	S
		0,80	1200	S
4	(Co ₃ O ₄) _x (Mn Fe ₂ O ₄) _{1-x}	0,15	1370	S
		0,25	1370	S
		0,33	1350	S
		0,50	1350	S
		0,67	1230	S ₁ +S ₂
5	(Co ₃ O ₄) _x (Co Fe ₂ O ₄) _{1-x}	0,50	1230	S ₁ +S ₂
		0,60	1230	S ₁ +S ₂

Примечание: S — структура шпинели; S₁+S₂ — две фазы со структурой шпинели.

Из шихты прессовали таблетки, которые затем подвергали окончательному обжигу на воздухе в течение 20 ч. и закалке путем быстрого перемещения их при температуре обжига в холодную воду. Температура обжига, химический и фазовый составы образцов приведены в таблице.

Видно, что для получения однофазных твердых растворов, содержащих Fe_3O_4 или MnFe_2O_4 , температуру обжига повышали пропорционально увеличению их концентрации. Образцы систем 4, 5 с большим содержанием Co_3O_4 ($x \geq 0,5$) после синтеза состояли из двух шпинельных фаз. Параметр кристаллической решетки a одной фазы во всех таких образцах близок к значению a для чистого оксида Co_3O_4 (0,809 нм.). Это свидетельствует об ограниченной растворимости Co_3O_4 в растворах и подтверждает ранее наблюдавшуюся такую его особенность [4, 5].

Рентгенофазовый анализ образцов проводили порошковым методом на аппарате ДРОН-3. Ошибка в определении значения a в зависимости от состава образцов составляла 0,0001–0,0003 нм. Методы определения молекулярного магнитного момента насыщения μ при ОК и точки Кюри T_c не отличались от описанных в работах [6, 7]. Погрешность измерения μ не превышала 3%, а T_c — $\pm 2^\circ$.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 представлены область твердых растворов и возможные [8] химические соединения со структурой шпинели в системе Mn-Co-Fe-O.

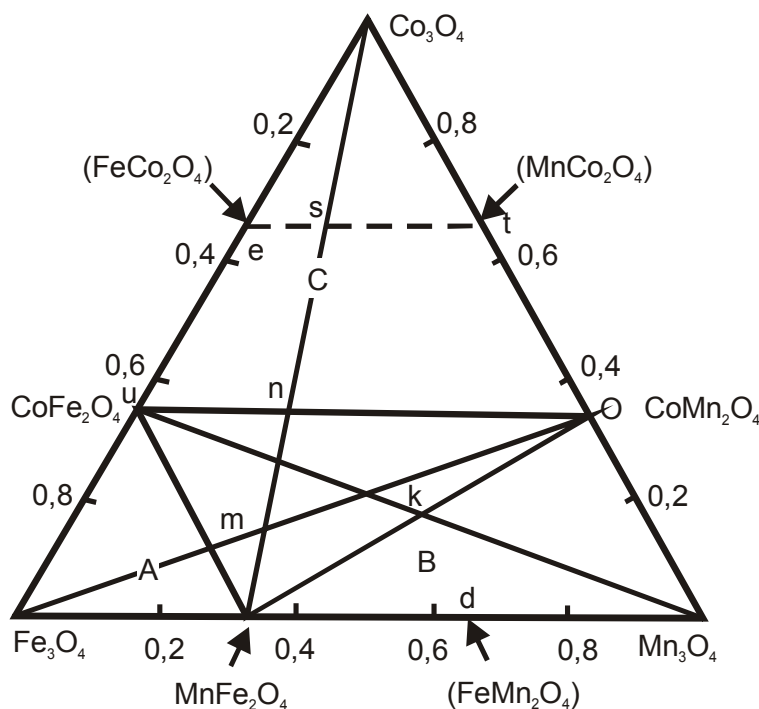


Рис.1. Химические соединения и твердые растворы со структурой шпинели в системе Co-Mn-Fe-O

Рис. 2–4 иллюстрируют концентрационные зависимости a (для тетрагональной структуры $\bar{a} = \sqrt[3]{a^2 \cdot c}$), μ , T_c однофазных растворов в системах, проходящих внутри этой области. Видно, что в системе CoFe_2O_4 - MnFe_2O_4 они линейны, в системе CoFe_2O_4 - Mn_3O_4 близки к таковым (рис. 2), а в системах Fe_3O_4 - CoMn_2O_4 (рис.3), MnFe_2O_4 - Co_3O_4 , Mn_3O_4 - Co_3O_4 (рис.4) носят сложный характер. Для построения диаграмм состав-свойство во всей области растворов воспользуемся методологиями, предложенными в работах [8–10].

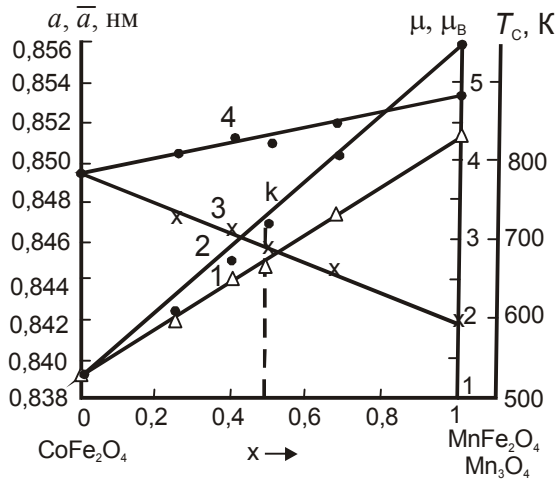


Рис.2. Зависимость параметра кристаллической решетки $a(1,2)$, Точки Кюри $T_c(3)$, молекулярного магнитного момента насыщения μ при ОК (4) от состава твердых растворов $(MnFe_2O_4)_x (CoFe_2O_4)_{1-x}$ (1,3,4) и $(Mn_3O_4)_x (CoFe_2O_4)_{1-x}$ (2): линия — расчет, точки — эксперимент. Для $x=0$ — данные [15]

литературе стандартных значений энтальпии и энтропии образования оксида Co_2O_3 по причине его нестабильности, а также надежных данных по валентности металлов не позволяют установить являются ли оставшиеся оксиды ($CoFe_2O_4$, $CoMn_2O_4$, $FeCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$) твердыми растворами или соединениями. Определим это косвенно через экстремальные точки на зависимостях, представленных на рис.4. Поскольку химическому соединению, образуемому внутри системы оксидов такой же структуры, соответствует прерывность в ионном составе, обуславливающая экстремальную точку на зависимости состав-свойство [9,10], будем считать справедливым (с некоторым допущением) и обратное.

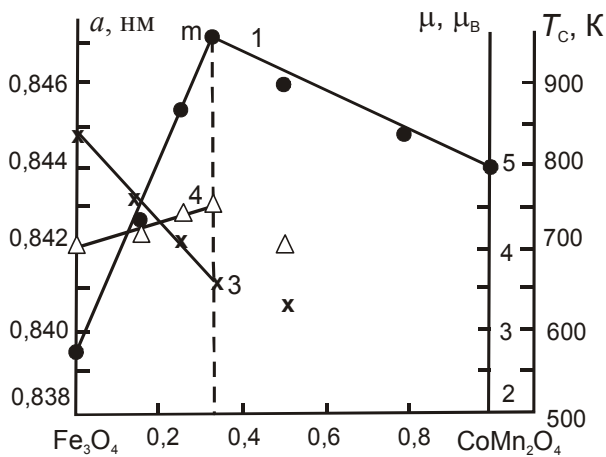


Рис.3. Зависимость параметра кристаллической решетки $a(1)$, молекулярного магнитного момента насыщения μ при ОК (2) и точки Кюри T_c (3) от состава твердых растворов $(CoMn_2O_4)_x (Fe_3O_4)_{1-x}$: линия — расчёт; \bullet , \times , Δ — эксперимент. Для $x=0$ — данные [9,14]; $x=1$ — [16]

При этом экспериментальные данные (рис. 2–4) будут служить критерием корректности полученных результатов.

Согласно [8–10] прежде всего следует установить реальные химические соединения. Оксиды: Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , Co_3O_4 (рис.1) являются соединениями по определению [10–12]: их свойства и ионный состав нельзя непрерывно перевести в свойства и ионный состав их составных частей изменением состава. Существование $MnFe_2O_4$ в виде соединения, а $FeMn_2O_4$ в виде твердого раствора доказано в работе [8]. Отсутствие в

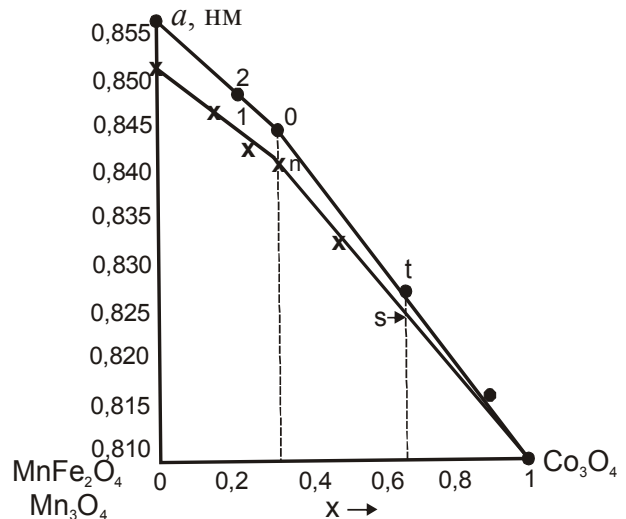


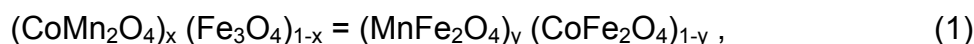
Рис. 4. Зависимость параметра кристаллической решетки a от состава твердых растворов в системе $(Co_3O_4)_x (MnFe_2O_4)_{1-x}$ (1): линия — расчет, \times — эксперимент (Δ — данные [5]) и в системе $(Co_3O_4)_x (Mn_3O_4)_{1-x}$ (2) — данные [16]

Из рис. 1, 4, а также работы [5] следует, что ход зависимостей $a(x)$ в точках t , s , e остаётся прежним, а в точках o , n , и претерпевает резкое

изменение. На этом основании FeCo_2O_4 и MnCo_2O_4 можно отнести к твердым растворам, а CoMn_2O_4 и CoFe_2O_4 — к химическим соединениям.

Далее, на рис. 1 в соответствии с [8–10] проведем прямые линии между всеми соединениями и в характерных точках их пересечения (m, n, k) найдём линии, на которых происходит смена химических соединений — компонентов твердого раствора и которые разбивают область растворов на участки с аддитивной зависимостью свойств от состава.

Состав в точке m можно записать с помощью двух пересекающихся в ней систем уравнений:

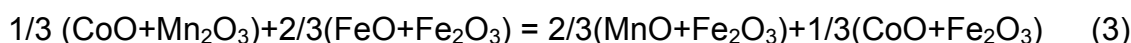


где $x=1/3$; $y=2/3$.

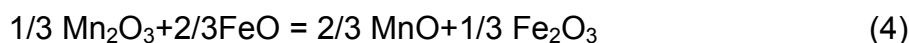
Выразим соединения в уравнении (1) через составляющие их простые оксиды:



и запишем в уравнении (2) согласно работе [8] в виде несмешивающихся оксидов:



После сокращений получаем окончательное уравнение:



Определим направление самопроизвольного протекания реакции (4) путём вычисления для неё энергии Гиббса по уравнению:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \cdot \Delta S_{298}^\circ \quad (5)$$

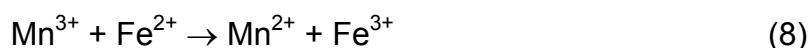
Изменения энтальпии и энтропии вычисляли по уравнениям:

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum (n_i \cdot \Delta H_{i,298}^\circ)_{\text{кон.}} - \sum (n_i \cdot \Delta H_{i,298}^\circ)_{\text{нач.}}; \quad (6)$$

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum (n_i \cdot S_{i,298}^\circ)_{\text{кон.}} - \sum (n_i \cdot S_{i,298}^\circ)_{\text{нач.}}, \quad (7)$$

где n_i , $\Delta H_{i,298}^\circ$, $S_{i,298}^\circ$ — соответственно стехиометрические коэффициенты, стандартные энтальпии и энтропии образования начальных и конечных веществ реакции, T — температура, К. Использовали данные работы [13].

Полученное выражение ΔG_T° (кДж/моль) = $-34,97 + 0,007T$ свидетельствуют о том, что при температурах синтеза твердых растворов (табл.) реакция (4) протекает слева направо. Следовательно, точке m соответствует твердый раствор, но не Fe_3O_4 с CoMn_2O_4 , а MnFe_2O_4 с CoFe_2O_4 . Этот вывод подтверждается линейной зависимостью a , μ , T_c от состава в системе $\text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ (рис.2) и сложной в системе $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{CoMn}_2\text{O}_4$ (рис.3). В точке m (на линии $\text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$) происходит ионное превращение:

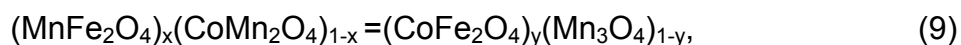


приводящее к изменению компонентного состава раствора. При движении к Fe_3O_4 это соединение оказывается в избытке и компонентами твердого

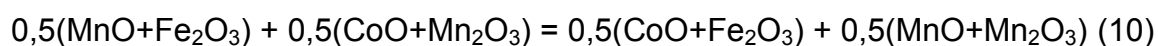
раствора являются MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 и Fe_3O_4 . Линия $\text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ отсекает от концентрационной области участок (треугольник) А (рис.1), в пределах которого компонентами, определяющими свойства растворов, являются соединения, расположенные в его вершинах.

В точке n определить линию смены химических соединений (ионных превращений) с помощью термодинамического подхода не удаётся из-за отсутствия необходимых справочных данных для Co_2O_3 . Используем для этого экспериментальные исследования (рис. 1, 4). Зависимость $a(x)$ для системы $\text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{Co}_3\text{O}_4$ в точке n претерпевает излом, а для системы $\text{CoMn}_2\text{O}_4 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ — она линейная. Последнее подтверждается согласием значения параметра решетки, рассчитанного по правилу аддитивности ($a_p=0,8407$ нм.), с экспериментальным ($a_3=0,8409$ нм., рис.4). Следовательно, линия $\text{CoMn}_2\text{O}_4 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ отсекает концентрационный треугольник С (рис.1), компонентами растворов которого являются CoFe_2O_4 , CoMn_2O_4 , Co_3O_4 .

В оставшемся участке растворов В (рис.1) интерес представляет только точка k . Выразим соответствующий ей состав с помощью пересекающихся систем уравнением:



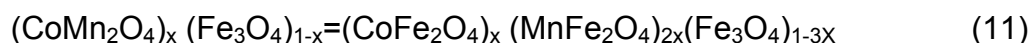
где $x=y=0,5$, или по аналогии с (2), (3) уравнением:



Вычисленное $\Delta G_T^\circ = 0$ свидетельствует об отсутствии ионного превращения, а следовательно, линии смены химических соединений, а также о том, что уравнения (9), (10) описывают равновесие. Тогда компонентами растворов участка В являются четыре соединения, расположенные в его вершинах.

Таким образом, согласно работам [9,10], структурно не чувствительные свойства твердых растворов участков А, В, С можно рассчитать по правилу аддитивности, исходя из соответствующих свойств соединений, расположенных в их вершинах. Корректность такого заключения оценим с помощью экспериментальных данных.

На рис.3 представлены значения a , T_c , μ в системе $(\text{CoMn}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}$, которая проходит через участки растворов А ($0 \leq x \leq 0,333$), В ($0,333 \leq x \leq 1,0$) (рис. 1). В соответствии с полученными выше результатами выразим составы твердых растворов в участке А с помощью трех, а в участке В — четырех компонентов. Так, в интервале $0 \leq x \leq 0,333$:



Применяя для правой части уравнения (11) правило аддитивности и используя значения a , μ , T_c для Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 [9,14], CoFe_2O_4 [15] находим:

$$a, \text{ нм.} = 0,8394 + 0,0231x \quad (12)$$

$$T_c, \text{ К} = 840 - 540x \quad (13)$$

$$\mu, \mu_B = 4,05 + 1,35x \quad (14)$$

Рассчитанные по уравнениям (12)–(14) зависимости $a(x)$, $T_c(x)$, $\mu(x)$ — рис.3, линии — хорошо согласуются с экспериментальными данными.

В участке В ($0,333 \leq x \leq 1,0$) четырехкомпонентный состав растворов запишем уравнением:



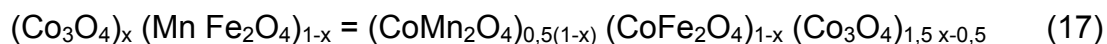
Значения y_1 , y_2 , y_3 для заданных значений x находили графически, как в работе [14]. Затем рассчитывали параметр решетки по уравнению:

$$a \text{ нм.} = 0,8390 \cdot y_1 + 0,8513 \cdot y_2 + 0,8440 \cdot y_3 + 0,8558 (1 - y_1 - y_2 - y_3), \quad (16)$$

где коэффициенты — значения a соединений правой части уравнения (15). Полученная таким путём зависимость $a(x)$ — рис.3, линия 1 — согласуется с экспериментом.

Аналогичным образом была рассчитана зависимость $a(x)$ и для растворов $(\text{Mn}_3\text{O}_4)_x(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$ (рис.2, линия 2), которая также коррелирует с экспериментальными данными. Так, для раствора в точке k (рис.1,2) — $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0,25} (\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{0,25} (\text{CoMn}_2\text{O}_4)_{0,25} (\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0,25}$ — экспериментальное значение $a_э = 0,8471$ нм., а рассчитанное — $a_p = 0,8474$ нм.

Система $(\text{Co}_3\text{O}_4)_x (\text{MnFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$ проходит через участки растворов В,С (рис.1) соответственно с четырьмя ($0 \leq x \leq 0,333$) и тремя ($0,333 \leq x \leq 1,0$) компонентами. Зависимость $a(x)$ в интервале $0 \leq x \leq 0,333$ (рис.4) получали с помощью геометрических построений [14] и расчетов по уравнению (16). В интервале $0,333 \leq x \leq 1,0$ трёхкомпонентный состав растворов можно выразить уравнением:



Применяя для правой части уравнения правило аддитивности и используя значения a для CoMn_2O_4 , CoFe_2O_4 , Co_3O_4 (0,8088 нм.) находим:

$$a(x) = 0,8566 - 0,0478x \quad (18)$$

Рассчитанные по уравнениям (16), (18) зависимости $a(x)$ представлены на рис. 4 (линия 1). Видно хорошее их согласие с экспериментом. Отсутствие значений T_c , μ для CoMn_2O_4 , Mn_3O_4 , Co_3O_4 не позволило рассчитать зависимости $T_c(x)$, $\mu(x)$ для растворов в участках В,С. Тем не менее главная задача работы — разбиение области твердых растворов со сложной в целом концентрационной зависимостью свойств на участки с аддитивной зависимостью — достигнута. Свойства твердых растворов таких участков аддитивно складываются из свойств химических соединений, которые их образуют потому, что энергетические факторы, обуславливающие заряд и распределение ионов по узлам шпинельной решетки в соединениях сохраняют своё значение и при образовании твёрдых растворов [8,10]. Это обстоятельство при условии определения таких участков позволяет прогнозировать структурно не чувствительные свойства неизученных растворов, исходя из свойств соединений, которые их образуют.

Выводы

1. Определены условия синтеза и значения параметра решетки, точки Кюри и магнитного момента однофазных шпинельных твёрдых растворов в

системе Co-Mn-Fe-O; при увеличении содержания Co_3O_4 более 50% мол. растворы распадаются на две шпинельные фазы.

2. Вся область растворов со сложной зависимостью свойств от состава разбита на три участка с аддитивной зависимостью, где компонентами растворов являются химические соединения, расположенные в их вершинах.

3. Выведены уравнения, позволяющие рассчитывать структурно нечувствительные свойства твердых растворов любого состава данной системы.

Литература

1. Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эпштейн Б.Ш. Ферриты. — Л.: Энергия, 1968. — 384 с.
2. Зиновик М.А., Киселев В.Н., Липатов П.В. Ферритовый материал: А.с. 576494 СССР // Открытия. Изобретения. — 1980. — № 30.
3. Глотов В.Г., Зиновик М.А., Трушкина Н.А. Ферритовый материал: А.с. 1633465 СССР // Открытия. Изобретения. — 1991. — № 9.
4. Чуфаров Г.И., Мень А.Н., Балакирев В.Ф. и др. Термодинамика процессов восстановления оксидов металлов. — М.: Металлургия, 1970. — 400 с.
5. Щепёткин А.А. Фазовые равновесия в системах $\text{Me}_1\text{-Me}_2\text{-Fe-O}$ и кристаллохимия сложных феррошпинелей: Автореферат дис. ... докт. хим. наук // УПИ. — Свердловск, 1973. — 50 с.
6. Зиновик М.А., Найден Е.П., Жилияков С.М. Синтез, атомная структура и магнитные свойства твердых растворов в системе $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4\text{-Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ // Изв. вузов. Физика, 1975. — № 10. — С. 114–117.
7. Пухов И.К., Давидович А.Г., Зиновик М.А. К вопросу об измерении точки Кюри ферритов // Журн. Заводская лаборатория, 1974. — Т. 40. — № 4. — С. 409–412.
8. Зиновик Е.В. Термодинамический подход к получению диаграмм состав-свойство для твердых растворов со структурой шпинели в системе Li-Mn-Fe-O // Укр. хим. Журнал, 2006. — Т. 72. — № 12. — С. 81–87.
9. Зиновик М.А., Балакирев В.Ф., Чуфаров Г.И. Определение химических соединений и зависимости состав-свойство в многокомпонентных шпинельных твердых растворах // Докл. АН СССР, 1982. — Т. 263. — № 4. — С. 885–889.
10. Зиновик М.А. О получении зависимости состав-свойство в многокомпонентных системах оксидов // Журн. неорганической химии, 1988. — Т. 33. — № 5. — С. 1272–1276.
11. Реми Г. Курс неорганической химии. — М.: Мир, 1972 (Т.1) и 1974 (Т.2). — 1599 с.
12. Зиновик М.А. О химических соединениях в системе Cu-Fe-O // Журн. неорганической химии, 1981. — Т. 26. — № 8. — С. 1990–1994.
13. Барон Н.М., Пономарева А.М., Равдель А.А. и др. Краткий справочник физико-химических величин. — Л.: Химия, 1983. — 230 с.
14. Зиновик М.А. Рациональный метод получения зависимости состав-свойство в многокомпонентных шпинельных твердых растворах // Журн. неорганической химии, 1984. — Т. 29. — № 7. — С. 1811–1817.
15. Зиновик М.А. Диаграмма фазового равновесия в атмосфере воздуха в системе $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ // Журн. физ. химии, 1983. — Т. 57. — № 2. — С. 482–483.
16. Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В., Майзель С.Г. Манганиты: равновесные и нестабильные состояния. — Екатеринбург: Изд. Ур ОРАН, 2000. — 398 с.

© Зиновик Е.В., Приседский В.В., Максимова Е.М.
Наухацкий И.А., Стругацкий М.Б., 2009

Рецензент д.х.н., профессор ДонНТУ Высоцкий Ю.Б.