

Vpliv temperaturnega režima na termični razkroj gelov za pripravo železo- oksidnih magnetnih materialov

Influence of Temperature Regime on Thermal Decomposition of Gels for Iron Magnetic Oxide Preparation

K. Zupan¹, J. Maček, B. Novosel, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

Iz reakcijske zmesi železovega III nitrata in dopanta v etilen glikolu smo pripravili gele. Kritična stopnja, ki sledi, je termični razkroj gela, pri katerem poteka zelo eksotermna reakcija. To je značilno za sveže gele ter liste, sušene pri 110°C. Odziv gelov na termično obdelavo v tej stopnji je odločilen za sestavo ter končne lastnosti produktov. Izmerili smo tudi magnetno nasičenje produktov, pripravljenih s termično obdelavo svežih gelov pri temperaturi 200°C, ter gelov, ki smo jih obdelali pri 110, 200 in 300°C.

Ključne besede: maghemit, magnetne lastnosti, toplotna obdelava

Gels were prepared from a reaction mixture of iron (III) nitrate, doping element in ethylene glycol. The critical step of the sol-gel route is the thermal decomposition of gel that is very exothermic process. Thermal properties of gels before and after drying were determined by TG/DTA analysis. Saturating magnetisation of products prepared by heat treatment of gels in the air at 200°C and in three steps at 110, 200 and 300°C were measured.

Key words: gamma iron oxide, magnetic, thermal treatment

1 Uvod

Magnetni železovi oksidi so zanimivi zaradi svojih magnetnih in katalitskih lastnosti. Med njimi se γ -Fe₂O₃ (maghemit) bolj široko uporablja pri magnetnih zapisih¹ ter kot katalizator oksidacijskih reakcij². V primerjavi z α -Fe₂O₃ (hematit) in Fe₃O₄ (magnetit) je γ -Fe₂O₃ kot katalizator pokazal največjo katalitsko aktivnost in selektivnost³.

Običajen način¹ priprave γ -Fe₂O₃ se prične z reakcijo precipitacije železovih oksidov hidroksidov (α ali FeOOH) ali železovega(II) hidroksida (Fe(OH)₂). Sledijo operacije dehidracije, redukcije in previde oksidacije, pri katerih je njihov zaporedje odvisno od željene oblike in drugih karakteristik delcev. γ -Fe₂O₃ pripravljamo lahko tudi s termičnim razkrojem različnih intermediatov, npr. citratov⁴, hidrazidokarbonatov⁵ ter oksalatov⁶. Metoda sol-gel se že uporablja za pripravo nekaterih keramičnih materialov ter stekla⁷. Na podoben način, pri katerem je izhodna raztopina železov (III) nitrat nanohidrat v etilen glikolu, so poskušali pripraviti maghemitne prahove⁸, tanke plasti⁹ in katalizator na kremenčevem nosilcu³.

Kritična stopnja pri pripravi γ -Fe₂O₃ je termični razkroj gela, ki je zelo eksotermen proces oziroma neke vrste zgorevalna sinteza, kjer nitrat nastopa kot oksidant, polimerna matrica pa kot reducent. Z analizo TG/DTA smo ugotovili, da sestava atmosfere pri termični obdelavi močno vpliva na nastanek produkta in njegove lastnosti. Zniževanje koncentracije kisika v nosilnem plinu (Ar)

omogoča kontroliran razkroj organske matrice in s tem onemogoča transformacijo γ -Fe₂O₃ v α -Fe₂O₃¹⁰.

Pri oblikovanju produkta je poleg prej omenjene sestave atmosfere pomembna tudi izbira režima, po katerem poteka termična obdelava. Študij termičnih lastnosti svežih gelov ter gelov, posušenih pri 110°C, je bil usmerjen k optimiranju njihove termične obdelave.

2 Eksperimentalno delo

Reakcijsko zmes železovega(III) nitrata nanohidrata v etilenglikolu (1:10) smo v zaščitni atmosferi argona segreli do 80°C ter pri tej temperaturi termostatalirali, dokler zmes ni gelirala (približno 2 uri). V osnovno zmes smo dodajali tudi dopante, v prvem primeru bor (20at.%) kot H₃BO₃, v drugem pa cink (5at.%) kot Zn(NO₃)₂.

Termične lastnosti svežih gelov ter gelov, sušenih pri 110°C, smo določali z metodo TG/DTA. Termogravimetrične analize smo izvedli na termoanalizatorju tipa Netzsch 409 STA v temperaturnem območju med 30 in 700°C. Segrevalna hitrost je bila 10 K/min. Vse termične analize gelov smo izvedli v atmosferi zraka.

Rentgenska praškovna analiza je bila posneta z rentgenskim praškovnim difraktometrom Philips PW-1710 (30 mA, 40 kV in CuK α radiacija). Za zasledovanje železovih oksidov v amorfnih produktih smo uporabili analizo IR (Perkin-Elmer 1710 FTIR).

Večjo množino produktov smo termično obdelali na dva načina. Prvo skupino svežih gelov (nedopiran **N**, dopiran z borom **B** in dopiran s cinkom **Zn**) smo segrevali pri 200°C na zraku. To so nedopirani vzorec, vzorec, dopiran z 20 at.% bora in vzorec, dopiran s 5 at. % cinka. Drugo skupino vzorcev smo obdelali po stopenskem

¹ Mag. Klemenčina ZUPAN
Univerza v Ljubljani
Oddelek za kemijo in kem. tehn.
1000 Ljubljana, Aškerčeva 5

temperaturnem režimu (nedopiran N_s , dopiran z borom B_s in dopiran s cinkom Zn_s). Gele smo najprej sušili 4 ure pri 110°C , jih nato zmelili in jih sušili razprostrte na večji površini 1,5 ure pri 200°C . Sledila je še kalcinacija v cevni peči pri 300°C . Vse stopnje so potekale na zraku. Tako pripravljenim produktom smo izmerili magnetne lastnosti z magnetometrom MANICS DSM-8.

3 Rezultati in diskusija

Primerjava analiz TG/DTA svežih gelov ter gelov, sušenih pri 110°C , so pokazale, da sušenje močno spremeni njihove termične lastnosti (**diagram 1**). Sveži geli pričnejo izgubljati maso pri nižjih temperaturah, sušeni pa pri višjih temperaturah, kar je razvidno iz **tabele 1**. Pri svežih vzorcih se masa ustali do temperature 250°C , medtem ko sušeni vzorci izgubljajo maso do 520°C . Celotne izgube mase so pri svežih gelih od 87,8 do 85,1% pri sušenih pa od 63,3 do 61,3%. Pri sušenju izgubi gel predvsem vodo. Eksotermne toplotne spremembe se pri svežih gelih odvijajo v ožjem temperaturnem intervalu, t.j. od 130 do 250°C . Pri tem se procesi oksidacije in transformacije iz $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ prekrivajo, pri sušenih gelih pa potekajo v širšem temperaturnem območju od 120 do 520°C . Tretji maksimum DTA je med 463 in 477°C ob minimalnih spremembah mase in ga zato lahko pripišemo le prehodu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Značilno za analize DTA sušenih vzorcev je tudi, da se v celoti sprosti približno 10-krat več toplote, ker so zaradi manjše vsebnosti vode energijsko bogatejši kot sveži geli (**Tabela 1**).

Tabela 1: Termične lastnosti gelov

| oznaka vzorca | | $T_{\text{zač}} \text{ } ^\circ\text{C}$ | DTG I $^\circ\text{C}$ | DTG II $^\circ\text{C}$ | DTG III $^\circ\text{C}$ | celotna izguba mase (%) | DTA_{int} mV/g |
|-----------------|--|--|------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| nedopiran svež | | 50 | 111 | 154 | 190 | 85.1 | 18.6 |
| dop. z B svež | | 50 | 144 | 194 | 213 | 86.05 | 14.8 |
| dop. z Zn svež | | 30 | 116 | 156 | 216 | 87.8 | 13.7 |
| nedopiran sušen | | 100 | 173 | 247 | 350 | 61.3 | 128 |
| dop. z B sušen | | 90 | 166 | 255 | 350 | 61.6 | 131 |
| dop. z Zn sušen | | 80 | 159 | 239 | 350 | 63.3 | 122 |

Krivulji TG svežih, nedopiranih in s cinkom dopiranih gelov sta si podobni, nekoliko odstopa le krivulja TG svežega gela, dopiranega z borom, kjer so stopnje še manj izrazite in potekajo pri nekoliko višji temperaturi. Prisotnost dopantov bora ter cinka povroči premik eksotermnega vrha k višji temperaturi (220°C) in spremeni njegovo obliko. V našem predhodnem delu¹⁰ smo ugotovili, da prisotnost dopanta bora znižuje intenziteto eksotermnih termičnih procesov. Krivulji TG vzorcev sušenih nedopiranih gelov in z borom dopiranih sta si zelo podobni. Sušen gel, dopiran s cinkom, pa izgublja maso pri nižjih temperaturah v prvi in drugi stopnji, medtem ko zadnja stopnja poteka enako kot pri sušenih nedopiranih gelih in tistih, dopiranih z borom, kar je pri-

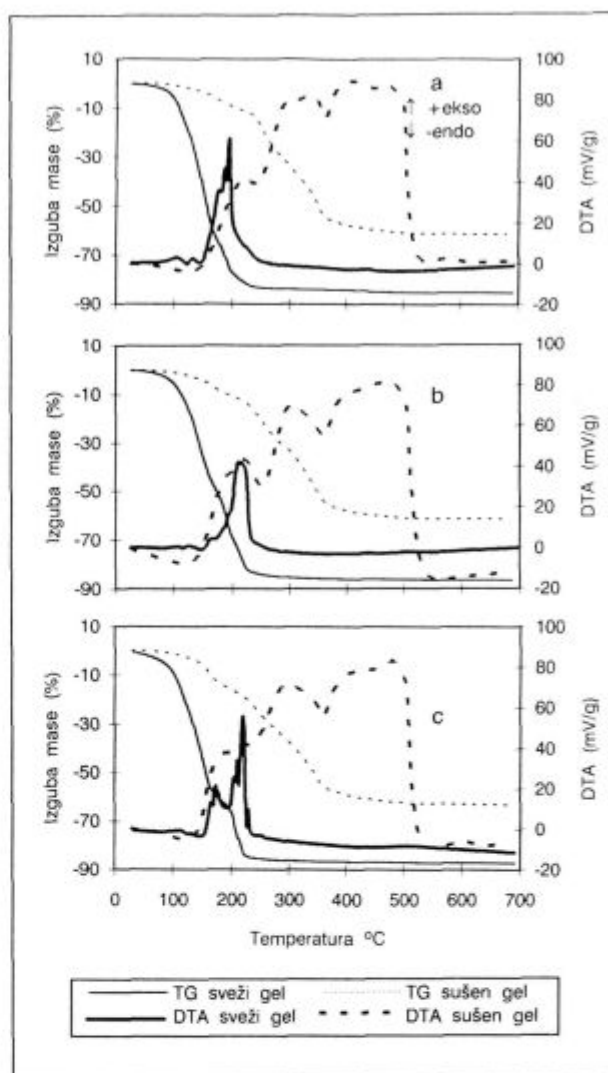


Diagram 1: TG/DTA analize vzorcev: a) nedopiranih, b) dopiranih z borom in c) dopiranih s cinkom

Figure 1: TG/DTA analysis of samples: a) undoped, b) doped with boron and c) doped with zinc

kazano v **tabeli 1**. Pri analizi DTA so si eksotermni maksimumi vzorcev sušenih gelov podobni tako po intenziteti kot tudi po obliki.

Po termični obdelavi svežih gelov pri 200°C nastanejo kristalinični produkti. Pri vzorcih N in Zn sta prisotni obe modifikaciji $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, v vzorcu B je pa le $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Rentgenska praškovna analiza vzorcev, obdelanih po stopenjskem temperaturnem režimu, je v vseh vzorcih (N_s , B_s , Zn_s) potrdila prisotnost obeh oblik γ in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. IR spektroskopija pokaže, da se po termični obdelavi pri 300°C v vzorcu pojavijo nihanja pri 559 , 448 ter 394 cm^{-1} , ki ustrezajo po literaturnih navedbah $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ter pri 633 in 314 cm^{-1} , ki ustrezajo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^{11,12}. Pri vmesnih produktih, termično obdelanih pri 110 ter 200°C , IR analiza zgoraj omenjenih nihanj ni zaznala, rentgenska praškovna analiza pa je pokazala, da so produkti vmesnih stopenj amorfni. Pri stopenjskem

načinu termične obdelave nastane kristaliničen produkt šele pri 300°C.

Tabela 2: Magnetne lastnosti ter prisotne faze v vzorcih, obdelanih po različnem temperaturnem režimu

| vzorec | M_s , emu/g | prisotne faze |
|-----------------------|---------------|---|
| N | 43.3 | γ -Fe ₂ O ₃ , α -Fe ₂ O ₃ |
| B | 60.8 | γ -Fe ₂ O ₃ |
| Zn | 46.6 | γ -Fe ₂ O ₃ , α -Fe ₂ O ₃ |
| N_s | 45.3 | γ -Fe ₂ O ₃ , α -Fe ₂ O ₃ |
| B_s | 31.4 | γ -Fe ₂ O ₃ , α -Fe ₂ O ₃ |
| Zn_s | 52.6 | γ -Fe ₂ O ₃ , α -Fe ₂ O ₃ |

Magnetne meritve so v skladu z analizami TG/DTA in RTG. Vzorca **N** in **N_s** imata podobno magnetno nasičenje (M_s), t.j. 43,3 in 45,3 emu/g, ker je v obeh vzorcih nemagnetni α -Fe₂O₃. Maksimalni M_s 60,8 emu/g ima vzorec **B** in vsebuje 81% γ -Fe₂O₃, preračunano na čisti γ -Fe₂O₃, ki ima M_s 75 emu/g⁹. Vzorec **B_s** ima najnižjo vrednost magnetnega nasičenja, t.j. 31,4 emu/g. Kemijska analiza tega vzorca je pokazala, da se je vsebnost bora med sušenjem močno znižala v primerjavi z vsebnostjo bora v reakcijski zmesi (20 at%), kar je poslabšalo magnetne lastnosti. Vzorec **Zn** ima podobni M_s = 46,6 emu/g kot vzorca **N** in **N_s** zaradi prisotnosti nemagnetnega α -Fe₂O₃. Vzorec **Zn_s** ima najvišje magnetno nasičenje (52,6 emu/g) med stopenjsko obdelanimi vzorci. V tem vzorcu je analiza RTG pokazala najmanj α -Fe₂O₃. Tudi termični razkroj poteka pri nekoliko nižji temperaturi kot pri vzorcih **N_s** in **B_s**. Tak rezultat je možno razložiti, če predpostavimo, da se je cink pri sušenju vgradil v strukturo skupaj z železom in tako deloma preprečil prehod v α obliko.

4 Sklep

Pri enostopenjski termični obdelavi se procesi odvijajo v ožjem temperaturnem intervalu, intenziteta termičnih procesov pa je kritična za prehod iz γ v α obliko. Toplotna obdelava svežih gelov pri 200°C je bolj

primerna za vzorce, dopirane z borom, pri nedopiranih in tistih dopiranih s cinkom, pa pride do prejetja in s tem do prehoda iz γ -Fe₂O₃ v α -Fe₂O₃. Pri stopenjski termični obdelavi potekajo procesi v širšem temperaturnem intervalu, pri tem pa se sprosti več toplote na enoto mase vzorca. Stopenjska termična obdelava je delno primerna za pripravo vzorcev, dopiranih s cinkom, in neprimerna za nedopirane in tiste dopirane z borom.

5 Literatura

- ¹ Craik D. J.: *Magnetic Oxides*, Part II, John Wiley & Sons, New York, 1975, 676-724
- ² Kirk-Othmar: *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3 rd Ed., vol. 13, John Wiley & Sons, New York, 1979
- ³ Ida T., et al.: Characterization of Iron Oxide in Fe₂O₃/SiO₂ Catalyst, *J. of Catal.*, 106, 1987, 428-39
- ⁴ Vallet M., X. Obrados, M. Pernet, J. Rodrigues and M. Medarde: Low Temperature Synthesis and Characterization of γ -Fe₂O₃ Particles, *IEEE Trans. Magn.*, 24, 1988, 2, 1829-31
- ⁵ Ravindranathan P. and K. C. Patil: A one-step process for the preparation of γ -Fe₂O₃, *J. Mat. Sci. Lett.*, 5, 1986, 221-2
- ⁶ Ph. Tailhades, M. Bricu, P.Mollard, A. Russet, Y. Chassaingne, High Performances Boron doped γ -Fe₂O₃ particles prepared from oxalic precursors, *IEEE Trans. Magn.*, 26, 1990, 63-65
- ⁷ Jonson D. W.: Sol-gel Processing of Ceramics and Glass, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64, 1985
- ⁸ Yamaguchi K., T. Fujii, S. Karanouchi, Y. Yamanobe and A. Ueno: Magnetic properties of Iron- Boron- Oxide and Iron-Phosphor oxide Glasses prepared by Sol-gel method, *IEEE Trans. Magn.*, 25, 1989, 3321-23
- ⁹ Takahashi N., N. Kakuta, A. Ueno, K. Yamaguchi, T. Fujii, T. Mizushima and Y. Udagava: Characterization of Iron Oxide thin film prepared by the Sol-gel method, *J. Mater. Sci.*, 26, 1991, 497-504
- ¹⁰ Zupan K., F. Breclj, E. Perman and J. Maček.: Sol-gel synthesis of γ -Fe₂O₃ traced by evolved gas analysis (EGA), *Kovine, zlitine tehnologije*, 28, 1994, 479-482
- ¹¹ Mihajlova A., A. Andreev, D. Shopov and R. Dimitrova: Effect of the Precursor properties on Selectivity of Iron Based Catalysis in the Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene, *Appl. Catal.*, 40, 1988, 247-53
- ¹² Srivastava A., P. Singh, V. G. Gunjekar and A. P. B. Sinha: Study of the thermal decomposition of Iron and Barium citrates, *Thermochim. Acta.*, 86, 1985, 77-84