

Vpliv atmosfere na termični razkroj gelov za pripravo železo-oksidsnih magnetnih materialov

Influence of Atmosphere on Thermal Decomposition of Gels for Iron Magnetic Oxide Preparation

Zupan K.¹, J. Maček, FNT-Oddelek za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana

Iz sistema železov(III) nitrat- etilen glikol- dopant smo pripravili gele (v organski matrici dispergirano železo). S TG/DTA analizami različno dopiranih gelov smo določali njihove termične lastnosti v atmosferi argona, argona s 5 vol.% kisika ter v zraku. Izmerili smo magnetno nasičenje gelov, ki smo jih tri ure grel pri 370°C v atmosferi argona, argona s 0,5, 5 in 20 vol.% kisika ter v vakuumu. Ugotovili smo, da zmanjšanje koncentracije kisika v atmosferi za termično obdelavo omogoča kontroliran razkroj organske matrice.

Ključne besede: maghemit, sol-gel

Gels were prepared from a solution of iron(III) nitrate nanohydrate in ethylene glycol. Thermal properties of undoped and doped gels in atmosphere of Ar, Ar + 5 vol.% O₂ and in air were determined by TG/DTA analysis. Saturation magnetisation of products prepared by heat treatment of gels at 370°C in the atmosphere of Ar, Ar + 0.5, 5 and 20 vol.% O₂ and also in vacuum was measured. By decreasing of oxygen content in the atmosphere for thermal treatment slow enough decomposition of the organic resin was achieved.

Key words: iron oxide, magnetic, sol-gel, polymer

1. Uvod

Prizadevanja raziskovalcev so usmerjena v razvoj novih materialov ter izboljšanje karakteristik in tehnik priprave materialov, ki so se že uveljavili na določenem področju. Enako velja tudi za γ -Fe₂O₃, ki se že uporablja na področju magnetnih zapisov ter kot katalizator oksidacijskih reakcij.

Možna področja uporabe γ -Fe₂O₃ so tudi tanke plasti¹ in magnetni fluidi, ki se uporabljajo na področju tesnil, ležajev, magnetnih separatorjev, pretvornikov in pri proučevanju bioloških procesov². Precejšnje je zanimanje za pripravo nanometrijskih delcev, ki bi se uporabljali na področju katalizatorjev, v magnetnih in elektronskih napravah³ in za pripravo materialov z unikatnimi lastnostmi (npr. prepuščanje svetlobe v vidnem področju)⁴. V zadnjem času se povečujejo raziskovalni naporji na področju magnetnega zamrzovanja v vesoljski tehniki in za toplotne črpalke, ki obratujejo blizu sobne temperature⁵.

Običajen način² priprave se prične z reakcijo precipitacije železovih oksidov hidroksidov (α ali γ -FeOOH) ali železovega(II) hidroksida (Fe(OH)₂). Sledijo različne operacije, pri katerih je njihovo zaporedje odvisno od željene oblike in drugih karakteristik delcev:

- * dehidracija
- * dehidracija → redukcija → previdna oksidacija
- * modifikacija osnovnih delcev → previdna oksidacija
- * oksidacija → previdna oksidacija

Maghemit pripravljamo lahko tudi s termičnim razkrojem različnih intermediatov (npr. citratov⁶), hidrazidokarbonatov⁷ ter oksalatov. Med novejšje možne načine sodi postopek, kjer je Fe(III) prekurzor modificiran s polimerno matrico². Temu soroden je tudi proces v raztopini, ki jo tvori železov(III) nitrat nanohidrat v etilen glikolu⁸. Uporabljeni postopek se deli na sintezo gela ter na drugo fazo, v kateri polimerno matrico pod kontroliranimi pogoji odstranimo. Študij termičnih lastnosti gelov je bil usmerjen k optimiranju njihove termične obdelave.

2. Eksperimentalno delo

V sistemu železov(III) nitrat nanohidrat- etilenglikol (1:10). Reakcijsko zmes smo v zaščitni atmosferi argona segreti do 80°C ter pri tej temperaturi termostatali, dokler zmes ne gelira (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 gelov smo zasledovali s TG, DTG ter DTA metodami. Termogravimetrične analize smo izvedli na termoanalizatorju tipa Netzsch 409 STA v temperaturnem območju med 30 in 700°C. Segrevalna hitrost je bila 1K/min. Termične analize gelov smo izvedli v različnih dinamičnih atmosferah: v oksidativni (zrak) v oksidativni z zmanjšano vsebnostjo kisika (Ar+5vol.%O₂) in v inertni (čisti Ar pod 1 ppb O₂).

Za spremljanje plinskih produktov nastalih pri termičnem razkroju v zraku smo poleg že omenjenih analiz uporabili EGA metodo. EGA aparatura vsebuje analizator Netzsch 409 STA, na katerega je priključen kvadropolni masni spektrometer Quadrex 200 firme Iffcon-Leybold Hereaus.

¹ mag. Klementina ZUPAN
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo
Aškerčeva 5, 61000 Ljubljana

Večjo množino produktov smo pripravili v cevni peči. Termična obdelava gelov je potekala v različnih atmosferah (Ar, Ar+0.5vol.%O₂, Ar+5vol.%O₂, ter Ar+20vol.%O₂) 3 ure pri temperaturi 370°C. Termično obdelavo gelov v vakuumu smo izvedli v vakuumski žarilni peči. Končni dosežen vakuum je bil 1.3×10^{-2} Pa. Magnetno nasičenje tako pripravljenih produktov smo izmerili na magnetometru MANICS DSM-8.

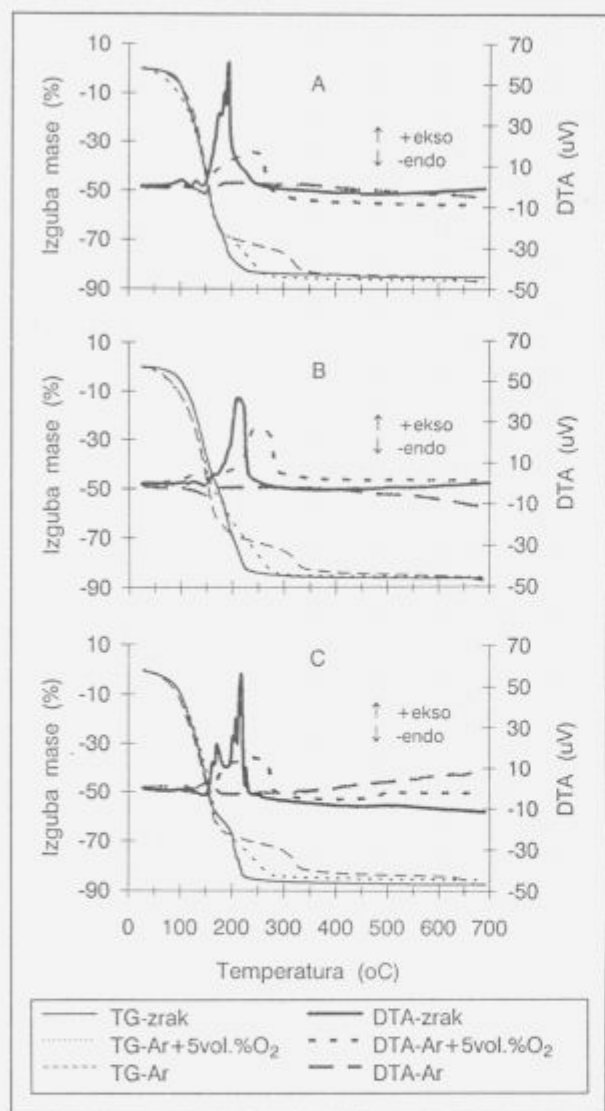


Diagram 1: TG/DTA analize A) nedopiranega gela, B) dopiranega z borom in C) dopiranega s cinkom

3. Diskusija

TG/DTA analize nedopiranega gela v različnih atmosferah (diagram 1A) so pokazale, da gel izgublja maso v štirih stopnjah. Dobljeni ostanek je opečnato rdeče barve in je nemagneten (α -Fe₂O₃). V temperaturnem območju od 30 do 150°C poteka odparevanje hlapnejših komponent (npr. vode) ter reakcija med prisotnim nitratom in organsko matrico, kar je potrdila EGA analiza, saj smo pri temperaturi 150°C zasledili izhajanje NO in N₂O. Oksidacija organske matrice s kisikom je v tem delu lahko otežena zaradi izhajanja hlapnejših komponent, ki pri dani geometriji vzorčnega lončka preprečujejo dostop kisika do vzorca. Nad temperaturo 170°C nastopijo večje razlike, ki se pokri-

vajo s parcialnim tlakom kisika v peči za razkroj. V atmosferi argona s 5vol.% kisika dobimo izrazito stopnjo v izgubi mase (končna temperatura 260°C), ki je še bolj izrazita v čistem argonu, v katerem je termični razkroj večinoma končan pri 400°C. S spremembo atmosfere termičnega razkroja lahko vplivamo na hitrost oksidacije organske matrice. Pri procesih termične obdelave gelov je hitrost oksidacije v zraku okoli 2X večja kot v argonu s 5vol.% kisika. V argonu se končni razkroj začne pri znatno višji temperaturi (300°C) ter poteka verjetno tudi po drugačnem kemizmu. Po literaturnih navedbah so kemizmi cepljenja verig v polimeru odvisni od vrste polimera in atmosfere, v kateri ti potekajo⁸. Pri obeh dopiranih gelih (20at.%B ter 5at.%Zn) smo pri TG analizah opazili podobno odvisnost poteka TG krivulj od vsebnosti kisika v atmosferi za termično obdelavo (diagram 1B in C). Pri DTA analizah vseh treh gelov (diagram 1A, B in C) smo v skladu z TG analizami in po pričakovanju z zniževanjem koncentracije opazili manjšo intenziteto eksotermnih termičnih procesov ter njihov pomik k višjim temperaturam (diagram 1A).

Prisotnost dopantov (B ali Zn) v gelu, ki ga termično obdelamo v zraku (diagram 1B in C), povzroči pomik eksotermnega vrha (oksidacija organske matrice) k višji temperaturi (220°C) in spremeni njegovo obliko. Pri nedopiranem gelu je temperatura eksotermnega pika pri temperaturi 194°C. Za borovo kislino je značilno, da z glikoli v reverzibilni reakciji tvori estre. V polimeru vključene borove spojine modificirajo njegove lastnosti⁹. Bor vključen v polimerni matrici znižuje intenziteto eksotermnih procesov. Po literaturnih podatkih so podoben pojav zasledili pri dopiranju z barijem, ko zaradi počasnejše dehidracije nastane γ -Fe₂O₃⁹. Dopant cink ne vpliva na intenziteto eksotermnih termičnih procesov.

Odsotnost kisika v plinu za termično obdelavo bistveno vpliva na končni produkt. Prisotnost organske matrice in višje temperature termičnega razkroja v odsotnosti kisika vodi do delne redukcije prisotnega železa(III)^{10,11}. Oba dopirana vzorca sta po termični obdelavi v čistem argonu kazala piroforme lastnosti (oksidacija), medtem ko je bila reaktivnost nedopiranega vzorca bistveno manjša. V primeru nedopiranega vzorca v odsotnosti kisika verjetno nastaja Fe₂O₃. Vzorca pripravljena v čistem argonu so bili črne barve (Fe₂O₃), vzorci obdelani v atmosferi argona, ki je vsebovala kisik, pa rdeče-rjave do rjave. Oba v argonu termično obdelana dopirana vzorca sta na zraku na površini spremenila barvo iz črne v temno rjavo. Vzorca obdelani v vakuumski žarilni peči so bili črne barve ter slabo magnetni. Ena od možnih razlag za razliko v magnetnih karakteristikah produktov obdelanih v argonu in vakuumu je, da v argonu poteka interakcija vzorca z izhajajočimi plini (oksidacija), v vakuumu pa ne. V končnem produktu je zato prisotno veliko organskih snovi.

Rezultati magnetnih meritev prikazani v tabeli 1 so v skladu z rezultati termične analize. Znižanje vsebnosti kisika v atmosferi za termično obdelavo vpliva na intenziteto termičnih procesov in s tem zagotavlja kontroliran razkroj organske matrice. Pri nedopiranem vzorcu obdelanem v atmosferi argona s 5vol.%O₂ dosežemo do 33% višje magnetno nasičenje kot pri istem vzorcu obdelanem v zraku. Pri vzorcu, dopiranem z borom in obdelanem v argonu s 5vol.%O₂, dosežemo le 1.4% in v argonu, ki vsebuje pod 0.5vol.%O₂, 9% povišanje magnetnega nasičenja v primerjavi z vzorcem obdelanim v zraku. V prisotnosti bora razkroj organske matrice tudi v atmosferi zraka poteka počasneje in manj intenzivno, zato nadalnje zniževanje koncentracije kisika v atmosferi za termično obdelavo nima tako velikega vpliva. Povišanje magnetnega nasičenja pri vzorcu dopiranem s cinkom je najvišje pri vzorcu obdelanem v argonu, ki vsebuje pod 0.5vol.% kisika t.j. 21.2%.

Tabela 1: Odvisnost magnetnega nasičenja za nedopiran vzorec, dopiran z borom ter dopiran s cinkom od atmosfere termične obdelave

atmosfera	nedopiran $M_s(\text{emu/g})$	dopiran 20at.%B $M_s(\text{emu/g})$	dopiran 5at.%Zn $M_s(\text{emu/g})$
Ar+20vol.%O ₂	45.15	54.4	44.9
Ar+5vol.%O ₂	60.23	55.18	54.45
Ar+sledoviO ₂	56.60	59.4	57.55
Ar	54.54	48.16	46.06

Izhajajoč iz tega ugotavljamo, da so za ustrezno transformacijo nedopiranega gela potrebne višje koncentracije kisika (5vol%) v atmosferi za termično obdelavo. Pri vzorcu dopiranem z borom dosegamo boljše rezultate v zraku in v argonu, ki vsebuje pod 0.5vol.%O₂, pri vzorcu dopiranem s cinkom pa v argonu, ki vsebuje pod 0.5vol.%O₂.

4. Sklep

Znižanje koncentracije kisika v atmosferi za termično obdelavo gelov znižuje intenziteto termičnih procesov in ugodno vpliva na magnetne lastnosti končnih produktov, ker ne pride do transformacije γ v α obliko, kar je značilno za povišane temperature. Odsotnost kisika v atmosferi za termično obdelavo

povzroči delno redukcijo železa(III), tako da nastaja Fe₃O₄, oziroma nestehiometrijske mešanice oksidov, kar ni zaželeno.

5. Literatura

- McMichael, R. D., et al.: Magnetocaloric effect in superparamagnets, *J. Mag. Magn. Mater.*, 111, 1992, 29-33
- Anton, L., et al.: Application orientated researches on Magnetic Fluids, *J. Mag. Magn. Mater.*, 85, 1990, 219-26
- Mann, S. and Hannington, J. P.: Formation of Iron Oxides in Unilamellar Vesicles, *J. Colloid Interface Sci.*, 122, 1988, 326-35
- Shull, R. D., et al.: Iron magnetic moment in iron/silica gel nanocomposites, *J. Appl. Phys.*, 67, 1990, 4490-92
- Zhao, X. K., et al.: Magnetic particulate Thin Films on Bilayer Lipid Membranes, *J. Phys. Chem.*, 93, 1989, 908-16
- Vallet, M. et al.: Low Temperature Synthesis and Characterization of γ -Fe₂O₃ Particles, *IEEE Trans. Magn.*, 24, 1988, 2, 1829-31
- Ravindranathan, P. and Patil, K. C.: A one-step process for the preparation of γ -Fe₂O₃, *J. Mat. Sci. Lett.*, 5, 1986, 221-2
- Wendland, W. WM.: Thermal Analysis, 4th Ed., John Wiley & Sons, New York, 1986
- Stone, F. G. A. and Graham, W. A. G., Inorganic polymers, Academic Press, London, 1962
- Russet, A., et al.: Simultaneous substitution of Co²⁺ and Zn²⁺ ions in submicronic acicular γ -Fe₂O₃ Particles, *IEEE Trans. Magn.*, Mag 23, 1987, 77-79
- Tailhades, Ph., et al.: Magnetic properties of boron and cobalt doped iron oxide pigments prepared from oxalic precursors, *J. Mag. Magn. Mater.*, 89, 1990, 33-7