

**ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРЕВА РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ НА ТВЕРДОФАЗНОЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ LiFe_5O_8** **Лысенко Е.Н., Малышев А.В., Власов В.А., Гальцева О.В.***Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия (634050, г. Томск, ул. Ленина, 30), e-mail: lysenkoen@tpu.ru*

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния скорости нагрева на твердофазное взаимодействие в реакционной смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Исходными компонентами реакционной смеси для синтеза пентаферрита лития служили порошки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ЧДА) и Li_2CO_3 (ХЧ). Калориметрические измерения осуществлялись в воздушной атмосфере в процессе линейного нагрева в диапазоне скоростей $V_{\text{нагр}}=(5-50)^\circ\text{C}/\text{мин}$ с помощью термического анализатора STA 449C Jupiter фирмы Netzsch (Германия). Были выделены из кривых ДСК пять устойчиво повторяющихся эндотермических пиков, из которых первые три $S_1(545^\circ\text{C})$, $S_2(612^\circ\text{C})$ и $S_3(\sim 690^\circ\text{C})$ входят в состав широкого пика ДСК. Четвертый пик $S_4(730^\circ\text{C})$ – связан с плавлением карбоната лития; пятый $S_{\alpha-\beta}(755^\circ\text{C})$ – с переходом «порядок-беспорядок» в октаэдрической подрешетке пентаферрита лития. Выявлено, что интенсивности всех компонентов широкого пика ДСК ($S_1 - S_3$) уменьшаются с повышением скорости нагрева, а интенсивность узкого пика S_4 – возрастает. Показано, что пики уверенно выделяются до скорости нагрева $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ включительно и поэтому данную скорость можно принять в качестве предельной при проведении детального анализа кривых ДСК. Выявлена нелинейная зависимость между длительностью обжига и количеством образующегося пентаферрита лития.

Ключевые слова: пентаферрит лития, твердофазный синтез, калориметрические измерения.

**INFLUENCE OF HEATING RATES OF THE REACTION MIXTURE ON SOLID-PHASE
INTERACTION AT NONISOTHERMAL SYNTHESIS LiFe_5O_8** **Lysenko E.N., Malyshev A.V., Vlasov V.A., Galtseva O.V.***Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia (634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30), e-mail: lysenkoen@tpu.ru*

In this paper the results of a study on the effect of heating rate of solid-phase interaction in the reaction mixture $\text{Li}_2\text{CO}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ are investigated. The initial components of the reaction mixture for the synthesis of lithium pentaferrite powders were $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (analytical grade) and Li_2CO_3 (chemically pure). The calorimetric measurements were carried out in air in the range of linear heating rates $V_{\text{heat}} = (5-50)^\circ\text{C}/\text{min}$ using thermal analyzer STA 449C Jupiter company Netzsch (Germany). Were isolated from the DSC curves steadily repeating five endothermic peaks, of which the first three $S_1(545^\circ\text{C})$, $S_2(612^\circ\text{C})$ and $S_3(\sim 690^\circ\text{C})$ are part of a broad peak DSC. The fourth peak $S_4(730^\circ\text{C})$ – associated with the melting of lithium carbonate and the fifth $S_{\alpha-\beta}(755^\circ\text{C})$ – with the transition "order-disorder" in the octahedral sublattice pentaferrite lithium. Revealed that the intensity of all the components of a broad peak DSC ($S_1 - S_3$) decrease with increasing heating rate, and the intensity of the narrow peak S_4 - increases. Shows that the peaks confidently stand up to the rate of heating $20^\circ\text{C}/\text{min}$ inclusive so this speed can be taken as the limit for a detailed analysis of the DSC curves. Revealed a nonlinear relationship between the duration of firing and the resulting lithium pentaferrite.

Keywords: pentaferrite, solid-state synthesis, thermomagnetometry.

Введение

Пентаферрит лития LiFe_5O_8 является удобным модельным объектом при изучении новых явлений в сложнооксидных системах, таких, например, как явление радиационно-термической интенсификации твердофазных процессов в ферритах [1]. В работах [2; 3] сообщалось, что при изотермическом обжиге смеси карбоната лития и оксида железа в условиях электронного облучения наблюдается многократное увеличение скорости синтеза пентаферрита лития при температуре 600°C в сравнении с синтезом при термическом обжиге. Эти данные указывают на наличие эффекта радиационной стимуляции

твердофазного синтеза пентаферрита лития. Однако с методологической точки зрения существенным остается вопрос о характере фазовых превращений при синтезе пентаферрита лития в условиях различной скорости нагрева реакционной смеси. Такого рода исследования помогут корректно интерпретировать полученные результаты по радиационно-термическому синтезу литиевых ферритов, где в основном используются большие скорости нагрева и охлаждения при воздействии высокоэнергетического электронного пучка. Данную задачу можно решить, применяя ТГ/ДСК методику.

Целью настоящей работы является исследование влияния скорости нагрева на твердофазное взаимодействие в реакционной смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Методика эксперимента

Исходными компонентами реакционной смеси для синтеза пентаферрита лития служили порошки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ЧДА) и Li_2CO_3 (ХЧ). Перед взвешиванием порошки просушивались в течение 7 ч при температуре ~ 200 °С в сушильном шкафу. Затем порошки взвешивались в пропорции, соответствующей реакции $5\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{LiFe}_5\text{O}_8 + \text{CO}_2\uparrow$ и смешивались путем 3-кратного протирания через сито с ячейкой 110 мкм. Образцы реакционной смеси представляли собой свободно засыпанный в измерительные тигли порошок. Насыпная плотность оказалась равной $0,95$ г/см³.

Калориметрические измерения осуществлялись в воздушной атмосфере в процессе линейного нагрева в диапазоне скоростей $V_{\text{нагр}}=(5-50)$ °С/мин с помощью термического анализатора STA 449C Jupiter фирмы Netzsch (Германия). Диапазон скоростей был ограничен аппаратными возможностями установки.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены кривые ДСК, полученные при нагреве реакционной смеси для двух граничных скоростей нагрева образцов: $V_{\text{нагр}}=5$ °С/мин и $V_{\text{нагр}}=50$ °С/мин. Применяя программу *Peak Separation*, разработанную фирмой Netzsch для разделения сложных пиков на составляющие, были выделены из кривых ДСК пять устойчиво повторяющихся эндотермических пиков (рис. 1), из которых первые три $S_1(545$ °С), $S_2(612$ °С) и $S_3(\sim 690$ °С) входят в состав широкого пика ДСК. Четвертый пик $S_4(730$ °С) – связан с плавлением карбоната лития; пятый $S_{\alpha-\beta}(755$ °С) – с переходом «порядок-беспорядок» в октаэдрической подрешетке пентаферрита лития [4; 5]. Площади (интенсивности) всех наблюдаемых пиков ДСК фактически являются энтальпиями реакций, нормированными на массу всей навески.

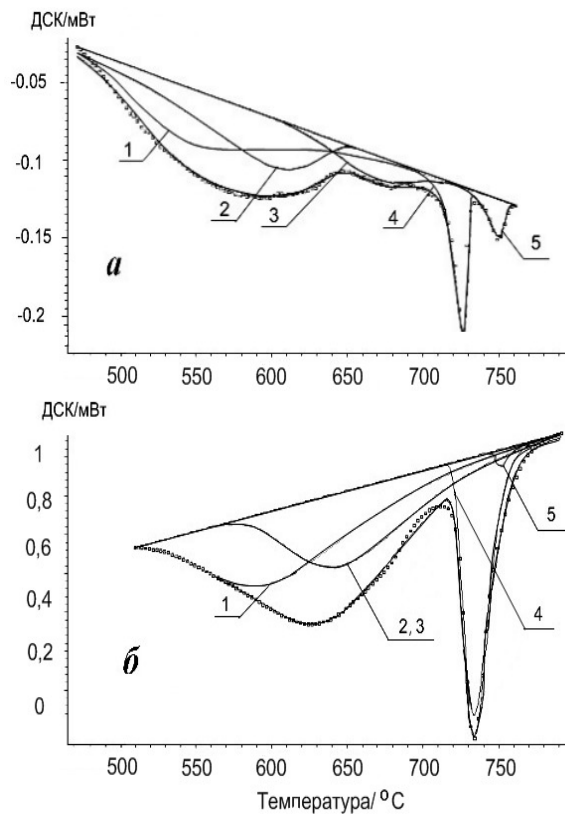


Рис. 1. Разложение кривых ДСК для смеси 1:5 при $V_{\text{нагр}}=5 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ (а) и $V_{\text{нагр}}=50 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ (б). 1 - S_1 , 2 - S_2 , 3 - S_3 , 4 - S_4 , 5 - $S_{\alpha-\beta}$

Видно, что трансформация результирующих кривых при переходе к высоким скоростям нагрева заключается в кажущемся упрощении спектра с четырех до двух максимумов. Однако результаты разложения показывают, что на самом деле все составляющие сохраняются и только слабоинтенсивный пик S_3 не удается выделить при $V_{\text{нагр}}=50 \text{ }^\circ\text{C/мин}$. Подробная информация об изменении параметров ДСК при повышении скорости нагрева образцов приведена в таблице 1. Из этих данных видно, что интенсивности всех компонентов широкого пика ДСК ($S_1 - S_3$) уменьшаются с повышением скорости нагрева, а интенсивность узкого пика S_4 – возрастает. Вероятно, что первые три пика обусловлены ионным обменом между частицами реагентов, находящимися в твердом состоянии, а четвертый – между твердой ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и жидкой (Li_2CO_3) фазами.

Таблица 1 – Зависимости параметров ДСК от скорости нагрева

Скорость нагрева	Нагрев										Охлаждение ($V_{\text{охл}}=10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$)		
	S_1	T_1	S_2	T_2	S_3	T_3	S_4	T_4	$S_{\alpha-\beta}$	$T_{\alpha-\beta}$	$S_{\alpha-\beta}$	T_k	Δm при T_k
К/мин	Дж/г	$^\circ\text{C}$	Дж/г	$^\circ\text{C}$	Дж/г	$^\circ\text{C}$	Дж/г	$^\circ\text{C}$	Дж/г	$^\circ\text{C}$	Дж/г	$^\circ\text{C}$	%
5	46.2	548	38.3	600	10.6	670	13.5	727	4.7	750	8.71	630.9	0.2
10	43.6	562	30.9	605	8.9	683	16.2	728	4.5	751	7.43	630.1	0.2
20	42.6	575	34.7	622	5.8	693	20.7	729.5	2.9	750	7.29	628.9	0.2

30	41.7	583	34.6	628	-	-	23.8	730.4	1.9	750	6.37	629	0.18
40	40.7	587	34.1	635	-	-	24.7	733	1.5	751	5.02	629	0.18
50	39.8	597	33.2	646	-	-	24.7	733.9	0.9	751	4.85	629.1	0.18

Вполне очевидно, что повышение скорости нагрева сокращает время взаимодействия между твердыми фазами, сохраняя в большем количестве непрореагировавший Li_2CO_3 до температуры изменения его агрегатного состояния ($\sim 730^\circ\text{C}$). Пленка образовавшегося расплава за счет капиллярных сил мгновенно растекается по поверхности частиц Fe_2O_3 , резко расширяя фронт взаимодействия между карбонатом лития и оксидом железа. Если к тому же учесть, что данный процесс реализуется при более высоких температурах, то легко понять причину значительно более высокой эффективности второй стадии разложения карбоната лития. Из-за возрастающего количества непрореагировавшего Li_2CO_3 (при повышении скорости нагрева) интенсивность пика S_4 возрастает и оказывает маскирующее действие на соседние, относительно слабые пики S_3 и $S_{\alpha-\beta}$. Как видно из таблицы 1, эти пики уверенно выделяются до скорости нагрева $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ включительно и поэтому данную скорость можно принять в качестве предельной при проведении детального анализа кривых ДСК.

Если пики $S_1 - S_4$ связаны с разложением карбоната лития, то пик ДСК $S_{\alpha-\beta}$ пропорционален энтальпии перехода $\alpha \rightarrow \beta$ и поэтому характеризует количество фазы α - LiFe_5O_8 , накопленной за время нагрева реакционной смеси до температуры нахождения максимума этого пика ($750-755$) $^\circ\text{C}$. Поскольку с повышением скорости нагрева сокращается общая длительность обжига реакционной смеси, то представляется естественным наблюдаемое понижение интенсивности этого пика (табл. 1). Из того факта, что десятикратное увеличение скорости нагрева приводит только к пятикратному снижению интенсивности пика $S_{\alpha-\beta}$, можно сделать вывод о нелинейной зависимости между длительностью обжига и количеством образующегося пентаферрита лития. Если рассмотреть данные, приведенные в таблице 1 для режима охлаждения, то легко заметить что во время дальнейшего неизотермического нагрева от температуры 755°C до 800°C и последующего охлаждения количество пентаферритовой фазы продолжает возрастать. (Природу гистерезисного сдвига положения максимумов пиков $S_{\alpha-\beta}$ при нагреве и охлаждении мы не обсуждаем.) Из этого становится очевидным, что в процессе разложения карбоната лития формируется не только пентаферрит лития, но и какие-то промежуточные фазы, взаимодействие которых между собой при дальнейшем нагреве до $T=800^\circ\text{C}$ и последующем охлаждении приводит к образованию дополнительного количества пентаферритовой фазы. Т.к. при рентгенофазовом анализе не обнаружено оксида лития в чистом виде, то в качестве

промежуточных фаз после завершения разложения карбоната лития наиболее вероятными представляются соединения типа твердых растворов лития в оксиде железа, а также нестехиометрические фазы пента- и ортоферрита лития. Конечно, нельзя исключать возможность образования и сохранения какой-то доли оксида лития в рентгенонеразличимой форме (аморфной либо мелкодисперсной).

Заключение

1. Эндотермические пики $S_1 - S_4$ связаны с разложением карбоната лития, пик ДСК $S_{\alpha-\beta}$ характеризует количество фазы α -LiFe₅O₈. Интенсивность пиков $S_1 - S_3$, $S_{\alpha-\beta}$ уменьшается с повышением скорости нагрева, S_4 – возрастает.
2. Для проведения детального анализа кривых ДСК скорость нагрева 20 °С/мин является предельной для четкого выделения всех эндотермических пиков.
3. Зависимость между длительностью обжига и количеством образующегося пентаферрита лития нелинейна.

Список литературы

1. Карагедов Г.Р. [и др.] Влияние предыстории реагентов и условий проведения реакции на кинетику синтеза пентаферрита лития // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1991. – Т. 27. – № 2. – С. 365-369.
2. Суржиков А.П., Притулов А.М. Радиационно-термические процессы в порошковых ферритовых материалах. – М. : Энергоатомиздат, 2008. – 121 с.
3. Суржиков А.П. [и др.] Зависимость интенсивности радиационно-термического синтеза литиевого феррита от температуры облучения // Известия вузов. Физика. – 2005. – Вып. 2. – С. 70-73.
4. Kun Uk Kang, Seong Wook Hyun, and Chul Sung Kima. Size-dependent magnetic properties of ordered Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ prepared by the sol-gel method // Journal of applied physic. – 2006. – V. 99. – P. 103-105.
5. Hisham M. Widatallah and Frank J. Berry. The Influence of Mechanical Milling and Subsequent Calcination on the Formation of Lithium Ferrites // Journal of Solid State Chemistry. – 2002. – V. 164. – P. 230-236.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2007-2013 годы».

Рецензенты

Суржиков Анатолий Петрович, д.ф.-м.н., профессор, зам. директора по науке Института неразрушающего контроля Томского политехнического университета, г. Томск.

Ищенко Александр Николаевич, д.ф.-м.н., старший научный сотрудник, зам. директора по НИР НИИ Прикладной математики и механики Томского государственного университета, т. Томск.