ANYAGTUDOMÁNY

Cinkferritek előállítása rádiófrekvenciás termikus plazmában

Gál Loránd¹ – Mohai Ilona¹ – Szépvölgyi János^{1,2}

¹ MTA Kémiai Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézet, Budapest

² Pannon Egyetem, MIK, Műszaki Kémiai Kutatóintézet, Veszprém

gallorand@chemres.hu

Production of zinc ferrite in radiofrequency thermal plasma

Micro- and nanosized, inverse zinc ferrite spinels were produced from iron and zinc oxides and solutions of their nitrates, respectively in a radiofrequency thermal plasma reactor. The products were charac-

terized for chemical and crystalline phase compositions, particle size distribution, morphology, and saturation magnetization. Effect of synthesis conditions on the properties of products was studied in details. Conditions for the synthesis of nanosized, inverse zinc ferrites of high saturation magnetization were estimated.

Bevezetés

Az MeFe_2O_4 összetételű (ahol $\text{Me} = \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ stb.) spinellkristály-szerkezetű ferritekből készített anyagokat és eszközöket széles körben alkalmazák, többek között erőművek füstgázának kéntelenítésére, katalizátorként [1], elektromos és mágneses adatrögzítő eszközök anyagaként [2, 3], gázérzékelőkben [4], mikro-hullámú eszközökben [5] és magnetooptikai berendezésekben [6]. Az elektrotechnikában és elektronikában használatos ferriteszkészítőket általában megfelelő összetételű és szemcseméretű porok formázásával, majd ezt követő, nagy hőmérsékletű zsugorításával állítják elő. Ferritporok az alábbi módszerek valamelyikével készíthetők.

- *Oxidelegyek hőkezelése.* Ez a legegyszerűbb gyártási eljárás, amelynél a megfelelő fém-oxidokat adott arányban, bensőségesen összekeverik, majd az elegy nagy hőmérsékletű, hosszú időtartamú (6–10 óras) hőkezelésével alakítják ki a spinellszerkezetet. Előnye, hogy a kívánt összetétel pontosan beállítható, és nem képződik melléktermék. Hátránya, hogy az oxidelegy homogenizálása nagyon idő- és energiaigényes, és esetenként a termék szemcsemérete is nehezen állítható be.
- *Kicsapatásos módszer.* E módszernél fémsókat tartalmazó oldatban, a pH növelésével hidroxidokat képeznek, majd ezeket a pH további növelésével kicsapatják. A csapadékot izzítják, ennek során kialakulnak a spinellek. Az eljárás, módszer előnye, hogy a homogenizálás folyadékfázisban történik, és a leváló csapadék szemcsemérete befolyásolható. Hátránya, hogy sok melléktermék képződik, ami egyfelől környezetvédelmi

problémát jelent, másrészt rontja a folyamat termelékenységét.

- *Szol-gél technika.* Általában fém-organikus vegyületek elegyéből indulnak ki. Ezekből először szolt állítanak elő, a szolt melegítéssel gélle alakítják, és a gél nagy hőmérsékleten kezelik. Az eljárás terméke finom szemcsés ferritpor.

Az irodalomban találhatunk olyan megoldást is, amely-nél fém-nitrát-oldatokat porlasztanak be nagy hőmérsékletű reakciótérbe. A folyamat első lépése az oldószer elpárolgása, ezt a nitrátok oxidációja és a ferritek kialakulása követi. A keletkező ferritport a gázáramból választják le [7]. Az elpárolgás, a kémiai reakció és a gőzfázisból való leválás ez esetben igen gyorsan végbemegy, és finom szemcsés termék képződik. Egy másik közleményben ferritporok és ferritfilmek előállításáról írnak, fém-oxid-elegy egyenáramú ívplazmában végzett kezelésével [8].

A ferritek egy különleges csoportját alkotják a ZnFe_2O_4 összetételű cinkferrit-spinellek. A cinkferrit-spinellek az $Fd3m$ kristálycsoportba tartoznak, és lapon centrált köbös rácsban kristályosodnak. Az ún. normál ferritekben a Zn^{2+} kationok tetraéderes, a Fe^{3+} kationok oktaéderes helyeket foglalnak el, az oxidionok pedig a rácspontok között találhatók (1. ábra). A normál cinkferrit-spinell eredő mágneses momentuma nulla. Néel hőmérséklete (10 K) alatt az anyag antiferromágneses, felette paramágneses jellegű. Ha a normál cinkferrit-spinellel megfelelően nagy energiát közlünk – például intenzív őrléssel vagy többórás, nagy hőmérsékletű hőkezeléssel –, akkor rácsinverzió következik be: a Fe^{3+} kationok egy része helyet cserél a Zn^{2+} kationokkal. Ennek során $(\text{Fe}^{3+}_x)(\text{Zn}^{2+}\text{Fe}^{3+}_{2-x})\text{O}_4$

1. ábra. A cinkferrit elemi cellájának képe
The unit cell of zinc ferrite

összetételű, termodinamikai értelemben metastabilis, ún. inverz cinkferrit-spinell alakul ki. Minél kisebb az anyag szemcsemérete, annál könnyebben alakul ki az inverz szerkezet. Az inverz cinkferrit-spinell ferrimágneses jellegű.

A fentiekben leírt eljárásokkal normál, azaz szobahőmérsékleten paramágneses cinkferrit-spinellek készíthetők. Amennyiben inverz szerkezetű cinkferriteket kívánunk előállítani, a normál ferriteket például hosszú ideig intenzíven kell őrlni golyósmalomban [9]. Ugyanakkor fém-oxid-elegekből mechanokémiai aktiválással egy lépésben is kialakíthatók inverz spinellek [9].

Az MTA Kémiai Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézetében közel 20 éve foglalkozunk a magas hőmérsékletű, ún. termikus plazmákban lezajló kémiai folyamatok tanulmányozásával. Többrendbeli bizonyítottuk, hogy ezek a berendezések, a bennük biztosítható reakciókörülmények (nagyon magas hőmérséklet, a reagensek gyors felfűtése és a termékek nagyon gyors lehűlése stb.) miatt különösen alkalmasak különleges morfológiájú, kémiai összetételű és szerkezetű anyagok előállítására.

Célszerűnek látszott ezért, hogy az MTA KK AKI-ban működő rádiófrekvenciás, induktív kicsatolású termikus plazmaberendezésben megvizsgáljuk normál, illetve inverz cinkferritek előállítását. Munkánk során részletesen tanulmányozni kívántuk az előállítás körülményei és a keletkező termékek tulajdonságai közötti kapcsolatokat a lezajló folyamatok értelmezése és a legkedvezőbb kísérleti körülmények meghatározása céljából. Közleményünkben ez irányú kutatásaink eddigi eredményeiről számolunk be.

Kísérleti rész

Cinkferrit előállítására irányuló kísérleteinkben a következő alapanyagokból indultunk ki:

- néhány μm átmérőjű ZnO és Fe_2O_3 szemcsék 1:1 mólarányú keveréke, illetve
- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ és $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ $0,65 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú, 1 : 2 mólarányú etanolos oldata.

A kísérletekben használt nagylaboratóriumi plazmaberendezés vázlatát a 2. ábrán látható. A berendezés

2. ábra. A plazmareaktor vázlatát
Scheme of the plasma reactor

fő része a 30 kW legnagyobb kicsatolt teljesítménnyel működő, TEKNA gyártmányú, PL-35 típusú plazmaégő és az ehhez kapcsolódó reaktor. A plazmagáz $20 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ térfogatáramú argon, a hűtőgáz $23 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ argon és $20 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ oxigén keveréke volt. A porelegyet, illetve az oldatokat – $3 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ térfogatáramú argon vívőgázzal – a berendezés hossz tengelye mentén, a láng tetejére, illetve annak belsejébe adagoltuk (3. ábra). A mintegy 4000 K átlag-hőmérsékletű plazmalángban a kiindulási anyagok jó hatásfokkal lebomlanak. A lángból kikerülő, döntően gázfázisú fragmentumok nagy sebességgel hűlnek le, és belőlük homogén magképződéssel és ezt követő szemcsenövekedéssel kialakulnak a reakciótermékek. A ferritszemcsék egy része részben adszorpció, részben termoforesz révén a vízhűtésű reaktor falán válik le. A

3. ábra. A betáplálási pontok helyzete a plazmareaktorban
Positions of feeding points in the plasma reactor

reaktorból kilépő gázárammal továbbmenő finomfrakció egy részét a porleválasztó ciklonban, további részét pedig a porszűrőben választjuk le.

A képződő ferritspinellek kémiai összetételét ICP-OES módszerrel, Thermo Jarrell Ash Atomscan 25 berendezésben határoztuk meg. A fázisviszonyokat XRD módszerrel, Philips Xpert diffraktométerrel vizsgáltuk. A szemcseméret-eloszlást Malvern Mastersizer 2000 típusú, lézerdiffrakciós berendezésben mértük. A termék morfológiát SEM és TEM felvételek alapján tanulmányoztuk. A SEM felvételek Philips XL30 ESEM berendezésben készültek. A TEM felvételeket Philips CM20 készülékkel vettük fel. Néhány mintánál EDS vizsgálatokat is végeztünk NORAN EDS System típusú berendezésben. A telítési mágnesszétségeket rezgőminta magnetométerrel határoztuk meg. A telítési mágnesszétség értékeit a külső tér függvényében vettük fel, és a paramágneses járulék levonása után nulla térrőre normáltuk [10].

Eredmények és értékelésük

Közleményünkben, terjedelmi okok miatt, csak a reaktorban felfogott termékek vizsgálatáról számolunk be. A kísérleti körülményeket és a reaktorból származó termékek jellemzőit az 1. táblázatban foglaltuk össze. A kísérleti körülmények között szereplő fajlagos teljesítmény a kiindulási anyag tömegegységére vonatkoztatott energiabevitel jelent, és a kicsatolt teljesítmény és a szilárd anyag betáplálási sebességének hányadosaként számítható. Látható, hogy oxidelegyek esetében sokkal nagyobbak a fajlagos teljesítmények, mint nitrátoldatoknál. Ez egy-

részt a nitrátoldatok viszonylag alacsony szilárdanyag-tartalmával, másrészt az oldatok bevitelének technikai problémáival magyarázható.

Az 1. táblázatban nem tüntettük fel az ICP-OES módszerrel mért kémiai összetételeket, mivel mind a 10 bemutatott kísérletben – a mérési hibahatárokon belül – azonos összetételű, ZnFe_2O_4 összegképletű terméket állítottunk elő. Ennek megfelelően az összes termékben a Zn : Fe arány 1 : 2-höz közeli értékű volt.

Az 1. táblázatból kitűnik, hogy a plazmareaktorban – teljes átalakulást feltételezve – a képződő cinkferrit por 17,1–38,0%-a válik le. Azonos kicsatolt teljesítmény és azonos beadagolási magasság mellett az oxidelegyből kiinduló kísérletekben a termék kisebb hányadát fogtuk fel a reaktorban, mint a nitrátok feldolgozásakor (vö. P2 és O1, illetve P4 és O2 kísérletek). Ez várakozásainkkal ellentétes megfigyelés volt. Ugyanis nitrátokból kiindulva a döntően gőzfázisú ferritképződés és a gyors kondenzáció miatt várhatóan kisebb szemcsék képződnek, mint a fém-oxidokból kiinduló, szilárd, gőz-gáz fázisok jelenlétében végbemenő szintézisnél. Emiatt a nitrátokból képződő termék kisebb hányadát kellene felfogni a reaktorban a fém-oxidokból kapott termékekhez képest.

A termékek szemcseméret-eloszlására kapott adatok alátámasztották várakozásunkat. A termékek szemcseméretét célszerűen az eloszlásgörbékéből (4. ábra) meghatározott d_{50} értékekkel jellemezve (a d_{50} az a szemcseméret, amelynél a szemcsék 50%-a kisebb átmérőjű) azt találtuk, hogy az oxidokból készített ferritek d_{50} értékei valamivel nagyobbak, mint a hasonló körülmények között, nitrátokból készített termékeké (vö. 1. táblázat P2 és O1, illetve P4 és O2 kísérletek). Ezzel összhangban levő eredményeket

1. táblázat

Kísérleti körülmények és termékjellemzők
Experimental conditions and properties of products

Kiindulási anyag	$\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$				$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$					
Kísérletszám	P1	P2	P3	P4	O1	O2	O3	O4	O5	O6
Kísérleti körülmények										
Beadagolószonda helyzete	b	b	c	c	b	c	d	e	f	g
Kicsatolt teljesítmény, kW	25	15	25	15	15	15	15	15	15	15
Betáplálási sebesség, $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$	0,131	0,295	0,36	0,462	0,011	0,011	0,009	0,012	0,01	0,01
Fajlagos teljesítmény, $\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$	3,11	0,87	1,16	0,57	0,08	0,09	0,11	0,08	0,1	0,1
Termékjellemzők										
Kihozatal, tömegszázalék	24,4	17,1	21,9	17,3	32,7	29,3	41,7	20,3	30,1	38
d_{50} , μm	4,5	3,5	3,5	4,5	0,3	2,8	20,9	25	25,9	18,1
Magnetittartalom, tömegszázalék	30	21	27	0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Telítési mágnesszétség, $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$	28	30	36	19	7	7	9	10	14	18

4. ábra. Az O1 kísérlet termékének szemcseméret-eloszlása
Particle size distribution of product from Run P1

kaptunk a SEM vizsgálatoknál is. Oxidelegyekből nagyobb méretű, agglomerálódott szemcsék képződtek (5a ábra), míg nitrátoldatokból kiindulva kisebb méretű gömbökből álló, egyenletesebb méreteloszlású terméket kaptunk (5b ábra).

A mért kihozatalok és a termékek szemcsemérete közötti ellentmondás csakis annak feltételezésével oldható fel, hogy a plazmareaktorban a nitrátokból képződő, kisebb

5. ábra. A P1 (a) és az O1 (b) kísérletekben kapott termékek SEM felvételei
SEM micrographs of products from Runs P1 (a) and O2 (b), respectively

méretű gömbszemcséknél sokkal erősebb a termoforézis, mint az oxidelegyből képződő, nagyobb ferritszemcséknél.

Nitrátanyagok esetében részletesen vizsgáltuk, hogy a beadagolási helyzet változtatása miként befolyásolja a termékjellemzőket (1. táblázat, O1–O6 kísérletek). A beadagolási helyzet változtatásával ugyanis bonyolultan változik a plazmalángba bekerülő anyag „termikus története”: változik az a legnagyobb hőmérséklet, amelyre a nitrátanyag felmelegszik, változik a nagy hőmérsékletű reakcióterében az átlagos tartózkodási idő, és változnak a hűlési és rekombinációs folyamatok is. Az 1. táblázatból kitűnik, hogy a legnagyobb kihozatalt akkor érjük el, ha a kiindulási oldatelegyet a plazmaláng tetejétől számított 40 mm-es magasságban, gyakorlatilag a kicsatoló tekercs alsó menetének magasságában adagoljuk a reaktorba. A reakciótermékek szemcseméretét jellemző d_{50} értékek a beadagolási hely lefelé mozdításával növekednek, kivéve a legalsó pontban történő beadagolást (1. táblázat O6 kísérlet). A változások okainak részletes elemzéséhez további mérésekre van szükség.

A termékek fázisviszonyait eddig az oxidelegyből kiinduló P1–P4 kísérleteknél vizsgáltuk (6. ábra). A minták fő ásványi alkotója a cinkferrit-spinell (S), mellette kisebb mennyiségben cinkit (ZnO) és hematit (Fe_2O_3) mutatható ki. A röntgendiffraktogramok $2\theta > 50^\circ$ részének itt nem részletezett, részletes értékelése alapján a P1–P3 kísérletekben kapott termékekben magnetit is található, esetenként jelentős mennyiségben (21–30%). (A diffraktogramok 6. ábrán bemutatott részleteinél a magnetitcsúcs átfedésben van a cinkferrit-spinell legintenzívebb csúcsával.) A P4 kísérlet termékében ugyanakkor nincs magnetit. Az 1. táblázat adatai alapján a termékek magnetittartalma a ferritszintézishez rendelkezésre álló energia egyfajta mérőszámaként szolgáló fajlagos teljesítménytől függ: minél nagyobb az előállítás során alkalmazott fajlagos teljesítmény, a termékek annál több magnetitet tartalmaznak.

A normál cinkferrit-spinellnél, annak paramágneses volta miatt, telítési mágnesességet nem mérhető. Ugyan-

6. ábra A P1–P4 kísérletekben kapott, plazmareaktorban felfogott termékek röntgendiffraktogramjai
XRD patterns of products from the plasma reactor in Runs P1–P4

7. ábra. A telítési mágnesezettség és a d_{50} közötti kapcsolat
The d_{50} values as plotted against saturation magnetization

akkor az általunk előállított valamennyi reakcióterméknél mérni tudtunk telítési mágnesezettséget. Az 1. táblázat adatai szerint a telítési mágnesezettség összefügg a termék fázisviszonyaival. A P1-P3 kísérletek termékeinél kapott viszonylag magas telítési mágnesezettségek elsősorban a nagy magnetittartalomnak köszönhetők. Ugyanakkor a P4 kísérletben kapott, magnetitet nem tartalmazó termék is számottevő telítési mágnesezettséget mutat: ez már egyértelműen inverz cinkferrit-spinell jelenlétére utal. Inverz cinkferrit-spinell képződése valószínűsíthető az O1-O6 kísérletekben is, mivel az adott kísérleti feltételek mellett nagyon kicsi a magnetit kialakulásának esélye (7. ábra).

Következtetések

Bizonyítottuk, hogy rádiófrekvenciás termikus plazmában mind oxidelegekből, mind fém-nitrátokból kiindulva előállíthatók mikro- és nanoszemcsés, inverz spinell-szerkezetű cinkferritek. A termékek kémiai összetételét

az előállítás körülményei nem befolyásolják: sztöchiometrikus összetételű ZnFe_2O_4 -t kaptunk minden esetben. Lényegesen különbözik ugyanakkor a kétféle kiindulási anyagból kapott termékek szemcsemérete és morfológiája. Oxidokból főként nagyobb méretű, agglomerálódott mikroszemcséket, míg nitrátokból nano-, illetve mikroméretű gömbökből álló, egyenletesebb méreteloszlású terméket kaptunk. Az oxidokból készített termékek fázisösszetétele a szintézishez bevitt energia függvénye: a fajlagos energia növelésével csökken a termékek cinkferrittartalma, miközben magnetittartalmuk nő. A beadagolás helyének változtatásával bonyolult módon változnak a termékjellemzők. Nanoméretű, nagy telítési mágnesezettségű, azaz inverz cinkferrit előállításához, célszerűen a kicsatoló tekercsek alsó részéhez közel, közvetlenül a plazmaláng magas hőmérsékletű részébe kell beadagolni a kiindulási anyagokat.

Irodalom

- [1] Yürüm, Y. (ed): Clean Utilization of Coal: Coal Structure and Reactivity, Cleaning and Environmental Aspects, Kluwer, 1992, NATO ASI Series 370, pp. 221.
- [2] Sugita N., Maekawa M., Ohta Y.: IEEE Transactions on Magnetism 31 (1995) 2854.
- [3] Oliver, S. A., Yoon, S.D., Kozulin, I.: Applied Physics Letters 76 (2000) 3612.
- [4] Sandu, I., Presmanes, L., Alphonse, P., Tailhades, P.: Thin Solid Films 495 (2006) 130.
- [5] Fu, Y. P., Hsu, Ch. Hs.: Journal of Alloys and Compounds 391 (2005) 185.
- [6] Gut, B. X., Zhang, H. Y., Zhai, H. R.: Physics of Condensed Matters 6 (1994) 1047.
- [7] Economos, G.: Journal of the American Ceramic Society, 38, 7, (1955) 241.
- [8] Fukumasa O., Fujiwara T.: Thin Solid Films 435 (2003) 33.
- [9] Druska, P., Steinike, U., Sepelák, V.: Journal of Solid State Chemistry 146, (1999) 13.
- [10] Mészáros, I.: Materials Science Forum 414-4, (2003) 275.