

Б.К. Остафійчук, Л.С. Кайкан, Ю.С. Кайкан, А.Б. Груб'як, М.О. Николук

Вплив рН реакційного середовища на структуру і властивості нанодисперсних феритів шпінельного типу

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: julia.kaykan@ukr.net

В роботі методом золь-гель автогоріння синтезовано однофазний магній-заміщений літєвий ферит при різних значеннях рН реакційного середовища. Синтезовані матеріали досліджувались рентгеноструктурним і мессбауєрівським методами. Показано, що рН реакційного середовища відіграє вирішальну роль у формуванні мікроструктури і властивостей синтезованих систем.

Ключові слова: Ферити-шпінелі, метод автоспалювання, мікроструктура.

Стаття поступила до редакції 10.09.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

Вступ

Шпінельні ферити є унікальними матеріалами, що виявляють феромагнітні і напівпровідникові властивості і їх можна розглядати як магнітні напівпровідники. Ці матеріали широко використовуються в ряді пристроїв, включаючи записуючі головки, антенні стержні, в записуючих пристроях, мікрохвильових пристроях, матеріалах сердечників для перетворювачів енергії в електронних і телекомунікаційних застосуваннях. Нанорозмірні ферити можуть мати надзвичайні електричні і магнітні властивості, що суттєво відрізняються від мікроструктурованих матеріалів, можливість адаптування їх до сучасних технологій таких як феромагнітна рідина, магнітні транспортувальники, інформаційні пристрої високої щільності, фотокаталізатори, газові сенсори, і таке інше [1] викликають підвищений інтерес до вивчення впливу умов синтезу на морфологію і властивості таких матеріалів.

Дослідження методів синтезу феритових наночастинок шпінельної структури призводять до розвитку різних хімічних технологій синтезу, які мають спільну характерну ознаку, що всі реагенти змішуються на атомному чи молекулярному рівні. Найбільш відомими методами вищевказаного синтезу є метод співсадження, золь-гель метод, метод мікроемulsій, гідротермальний, спреї-піроліз, оборотних міцелл, прекурсорний і т.ін.[2].

Метод синтезу золь-гель автогоріння (також ще називається низькотемпературним самоспалюванням, автозагоранням чи самопоширенням, а також гель-

термальною декомпозицією) де хімічний золь-гель і процес горіння є комбіновані виявляє великі можливості для приготування наноматеріалів феритів шпінельного типу. В цілому, цей метод можна розглядати як технологію згорання розчинів [3]. Протягом останнього десятиріччя застосування методу золь-гель автогоріння для синтезу нанорозмірних порошоків феритових шпінелей використовується з все зростаючою інтенсивністю. Було використано для синтезу більш ніж 20 різних шпінельних феритових сполук MFe_2O_4 , де M може бути іонами $Ni, Zn, Co, Cu, Li, Mg, Cd, Mn$ чи їх комбінаціями. Недавно цей метод також виявив можливості для успішного синтезу шпінельних феритів у вигляді одновимірних (1D) і двовимірних (2D) наноструктур [4]. Отримані продукти придатні для застосувань у електроніці [1] та біології [5], як магнітні матеріали високої густини і в поглиначах випромінювання [6], і матеріалах для магнітоелектричних композитів [7]. Ці матеріали також виявляють чутливість до газу і вологості, а також як каталізатори виявляють фотокаталітичну активність [8].

Незважаючи на велику кількість робіт по синтезу феритових шпінелей методом золь-гель автогоріння, в літературі не зустрічається аналізу впливу комплексуючих/паливних агентів, кисневого балансу, добавок, для покращення реакції автогоріння, впливу атмосфери реакції і механізму відпалу. В даній роботі досліджено вплив рН реакційного середовища на морфологію, структуру і властивості магній-заміщених літій-залізних шпінелей, отриманих методом золь-гель автоспалювання.

I. Методика експерименту

Магній-заміщені літєві ферити були синтезовані наступним чином: як вихідні реагенти використовувались водні розчини нітратів металів ($FeNO_3 \cdot 9H_2O$, $LiNO_3 \cdot 3H_2O$, $MgNO_3 \cdot 3H_2O$), взяті у відповідному молярному відношенні згідно стехіометрії очікуваних сполук, і лимонна кислота. Нітрати металів і лимонна кислота змішувалися по крапельно на магнітній мішалці у молярному відношенні металів до лимонної кислоти 1:1. Для досягнення відповідного значення рН реакційного середовища до отриманого розчину додавали водний розчин аміаку. В результаті було отримано три системи, що відрізнялися значеннями рН (3, 7, 9). Розчин нітратів металів – лимонна кислота повільно випаровувався у сушильній шафі до форми в'язкого гелю. Наступне висушування проводилось для повного видалення адсорбованої води при $110^\circ C$. Отриманий ксерогель поміщали у піч, яку нагрівали до температури приблизно $200-220^\circ C$ після чого суміш спалахувала і в результаті реакції утворювався продукт, який досліджувався за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3 у *СiKa* – випромінюванні. На рис.1 наведено висушений гелі і продукт, що утворився після спалювання.

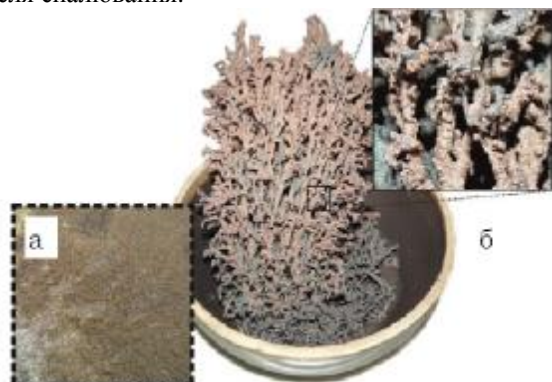


Fig. 1. Synthesis of lithium iron spinel by sol-gel autocombustion method a) dried gels; b) product formed after reaction.

Для аналізу експериментальних дифрактограм застосовувався повнопрофільний метод Рітвелда а також програма *PowderCell*. Мессбауєрівські спектри поглинання Fe^{57} були отримані в режимі постійних прискорень на спектрометрі *ЯГРС-4М* з використанням джерела γ -квантів Co^{57} у хромовій матриці. Математична обробка отриманих спектрів проводилася з використанням універсальної комп'ютерної програми *Univem*.

II. Результати і обговорення

На рис.2 представлені рентгенівські дифрактограми синтезованих сполук складу $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$, отриманих методом золь-гель автоспалювання при значеннях рН реакційного середовища рівних 3, 7 і 9 (тобто в кислому, нейтральному і лужному середовищах).

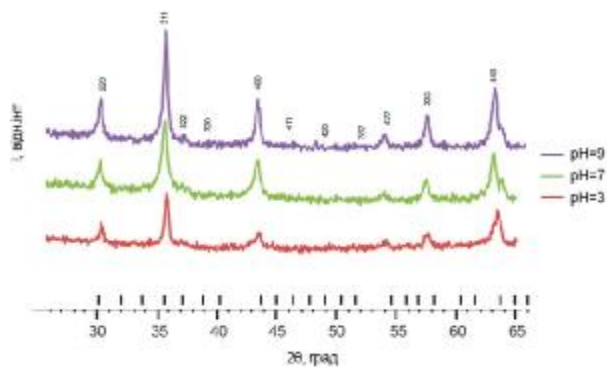


Fig. 2. X-Ray diffraction plots of $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$ system obtained at different pH values of reaction medium (a – pH = 3; b – pH = 7; c – pH = 9).

Аналіз дифрактограм всіх синтезованих зразків говорить про присутність фази оберненої шпінелі магній-заміщеного літєвого фериту з головними дифракційними площинами (220), (311), (400), (422), (511) і (440) (JCPDS-38-0259). Площина (311) має максимальне значення інтенсивності дифракції, що є свідченням того, що даний напрямок є переважаючим. Ніяких дифракційних піків, що відповідають іншим фазам таким як $a-Fe_2O_3$, MgO чи нітроспо-

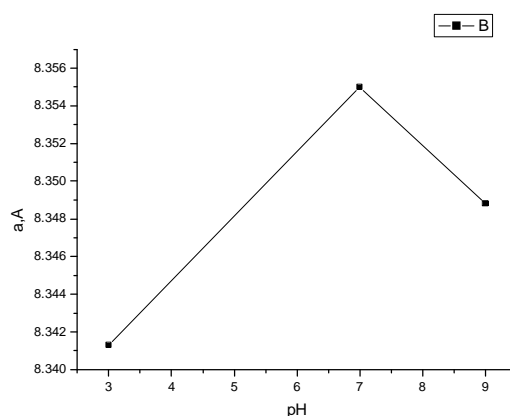


Fig. 3. The pH- of reaction medium dependence of the lattice constant $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$ system

лукам зазначених елементів не спостерігалось. Так, на підставі спостережень можна стверджувати, що магній повністю замістився в ґратку літєвого фериту при різних рН. Катіонний розподіл, отриманий з аналізу експериментальних рентгенівських дифрактограм за допомогою повнопрофільного методу Рітвелда можна представити як $[Mg_{0.40}Fe_{0.76}](Li_{0.5}Fe_{1.14}Mg_{0.12})O_4$, звідки видно, що катіони Li^+ займають тільки В-позиції, тоді як іони Fe^{3+} і Mg^{2+} займають як А- так і В-підґратку. Іони заліза перерозподіляються по А і В-підґратках у співвідношенні приблизно 4:6 а іони магнію 8:2, відповідно. Як свідчать результати рентгенівської дифрактометрії, переваги до В позиції вищевказаних іонів наступні: $Li^+ > Fe^{3+} > Mg^{2+}$. Таким чином, магній-заміщений літєвий ферит являє собою

змішану шпінель з ступенем оберненості $d = 0.24$ і відноситься до просторової групи $Fd3m$.

Залежність сталої ґратки від рН реакційного середовища наведена на рис.3.

Розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) визначалися за методом Шеррера $\langle D \rangle = \frac{I}{b_1 \cos q}$, де

I - довжина хвилі рентгенівського випромінювання, q - кут дифракції, b_1 - півширина відбивання, а

також за інтерполяційним методом Вільямсона-Холла, згідно якого будувалася залежність $b \cos q$ від

$\sin q$ рівняння $b \cos q = \frac{I}{D} + 4e \sin q$ (якщо наближення проводилось функціями Лоренца або Коші) або

рівняння $b^2 \cos^2 q = \left(\frac{I}{D}\right)^2 + (4e \sin q)^2$ (якщо на-

ближення здійснювалося функцією Гаусса). Якщо лінійно апроксимувати отриману залежність, то кут нахилу прямої буде пропорційний величині мікронапруг (e чи e^2), а перетин прямої з віссю ординат – величину, обернено пропорційну розміру ОКР (D чи D^2). В таблиці 1 наведені значення розмірів ОКР для систем складу $Li_{0.5}Fe_{1.9}Mg_{0.6}O_4$ при значеннях рН=3, 7, 9 розраховані за обома методами.

Table 1

рН	CSF, nm The Selyakov-Sherrer method	CSF, nm The Williamson-Hall method
3	30	28.5
7	20	19.0
9	25	23.4

Дані таблиці 1 свідчать про те, що всі синтезовані зразки є нанорозмірними і рН реакційного середовища відіграє суттєву роль у формуванні мікроструктури синтезованих зразків. Дещо більші значення ОКР в методі Селякова-Шеррера зумовлено тим, що до розрахунку брався тільки один пік інтенсивності (третій), а метод Вільямсона-Холла враховує всі рефлекси. Як відомо, із збільшенням кута відбивання збільшується півширина піку, тому врахування всіх рефлексів може дати усереднене значення, що може бути дещо меншим, ніж для одного, випадковим чином вибраного рефлексу. Також при визначенні величини b_1 врахо-

увалася інструментальне уширення, викликане розбіжністю рентгенівського пучка і шириною обмежуючих щілин, яке визначалося з використанням еталонного зразка. Таким зразком слугував добре відпалений зразок літій-залізної шпінелі, отриманий керамічним способом.

Вплив рН реакційного середовища на мікроструктуру синтезованих систем можна трактувати наступним чином: для встановлення відповідного значення рН у розчин прекурсорів додавали аміак (NH_4OH). Аміак збільшує хелатування катіонів металу з цитратами [9], який може допомогти контролювати кисневий баланс [9] і сприяє утворенню пористої тривимір-

ної (3D) структури в нітрат-цитратних ксерогелях [11].

Було виявлено, що Fe^{3+} досягає повної комплектації з цитратами тільки коли значення рН є приблизно рівне 3 [9]. З цього можна зробити висновок, що без аміаку лимонна кислота працює тільки як паливо. Недостатня хелатація іонів металу з цитратами може призводити до недосконалої 3D структури гелю і, таким чином, оксидант нітрат, що впроваджується в ксерогель, легко розкладається як в процесі сушіння, так і протягом автогоріння. Це буде зменшувати кількість теплоти, що генерується внаслідок недостаті оксиданту, так, що в результаті утворюється розглянута феритова сполука [9]. Оптимальне значення рН рівне 6 для формування шпінельних феритів, як було виявлено Waqas та ін. [10]. Також було виявлено, що із збільшенням рН до 6, розклад лимонної кислоти, що міститься в ксерогелі виникає при 220°C в одному етапі і як результат, формується однофазний шпінельний ферит. Розклад цитрат-нітратного ксерогелю без аміаку повністю відбувається тільки при 500°C. Нітрат-цитратні ксерогелі без аміаку спалахують локалізовано і в результаті формується аморфний порошок. Ксерогелі, отримані з розчину при рН>7 перешкоджають процесу спонтанного спалахування, таким чином навіть при формуванні однофазної структури фериту, його морфологія є доволі щільною і, як результат, сформована система характеризується більш високими значеннями ОКР. Однак, в більшості досліджень по синтезу феритових шпінелей з нітрат-цитратних гелів, вибирали рН рівний 7. Yue та ін. виявили, що коли значення рН більше, ніж 4, виникає кристалізована фаза NH_4NO_3 , яка розкладається на NH_3 , NO_x і H_2O протягом процесу сушіння і внаслідок виділення газу, формується 3D структура ксерогелю. Для рН=2 і 3 гелі виявляють щільну сітчасту мікроструктуру, в якій існує тільки поодинокі пори в структурі гелю. Якщо значення рН збільшувати, в гелі розвивається сітчаста структура. При рН=6 і 7 3D сітчаста структура є повністю сформована. Внаслідок пористої сітчастої структури більше кисню впроваджується в ксерогелі. Кисень прискорює процес горіння, таким чином, збільшується температура горіння і швидкість. Порувата структура робить горіння ксерогелю швидким і дуже сильним. Більше того, розклад NH_4NO_3 супроводжується виділенням O_2 , таким чином процес горіння прискорюється. Високі значення рН суміші розчинів є бажаними для синтезу феритових сполук із збільшеними значеннями початкової магнітної проникності. В той самий час із збільшенням значення рН зростають розміри кристалітів, що є атрибутом вищої температури горіння [11].

Рентгенівська густина синтезованих сполук розраховувалася за співвідношенням

$$d_x = \frac{ZM}{Na^3},$$

де Z - число молекул на елементарну комірку (для шпінельної ґратки $Z=8$), M - маса молекули феритового зразка, N - число Авогадро і a - стала ґратки.

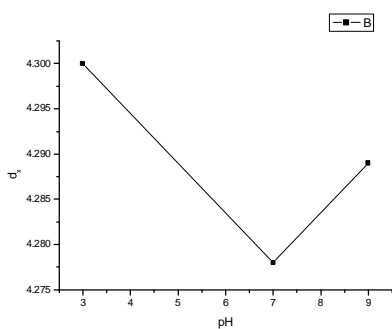


Fig. 5. d_x X-ray density dependence on the pH of reaction medium.

Як видно з рисунку, при значенні рН=7 значення рентгенівської густини має мінімум. Це, очевидно пов'язане з тим, що при даних умовах синтезу (реакційне середовище є нейтральним) процес горіння проходить найбільш інтенсивно з великою швидкістю. В результаті чого частинки не встигають агломеруватися що призводить до отриманні дрібнодисперсного порошку з розмірами кристалітів меншими за 20 нм. Відповідно для таких зразків сильно проявляється вплив поверхні і, як результат, зростає стала ґратки, що, в свою чергу, і призводить до зменшення рентгенівської густини.

Мессбауерівські спектри ^{57}Fe системи $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_4$, отриманої при значеннях рН=3;7;9 представлені на рис.6.

Всі отримані спектри є суперпозицією двох шестірок, що відповідають тетраедричному і октаедричному положенню заліза в підґратках шпінелі. Значення магнітних полів складають 490 і 447 кЕ, відповідно. Крім цього на мессбауерівських спектрах проглядається парамагнітний дублет з квадрупольним розщепленням $\sim 0,64$ мм/с. Виникнення дублету разом з секстиплетом можна пояснити наступним чином. Напряму зміни чи надобмінної взаємодії з магнітними сусідами є відповідальним за магнітне впорядкування. В досліджуваній системі заміщення магнітних атомів, включених в обмінну взаємодію з даним атомом заліза, на немагнітні іони Mg^{2+} , ізолює деякий атом заліза від інших магнітних іонів ґратки, що беруть участь у магнітній взаємодії. Ізольований іон зразка релаксує відносно швидше, в той час як введення додаткового іона заліза в число сусідів розглядуваного іона збільшує час релаксації. В ряді робіт по мессбауерівському дослідженню подібний ефект відносять до так званого явища суперпарамагнетизму, інколи це явище називають «короткодійоче магнітне впорядкування».

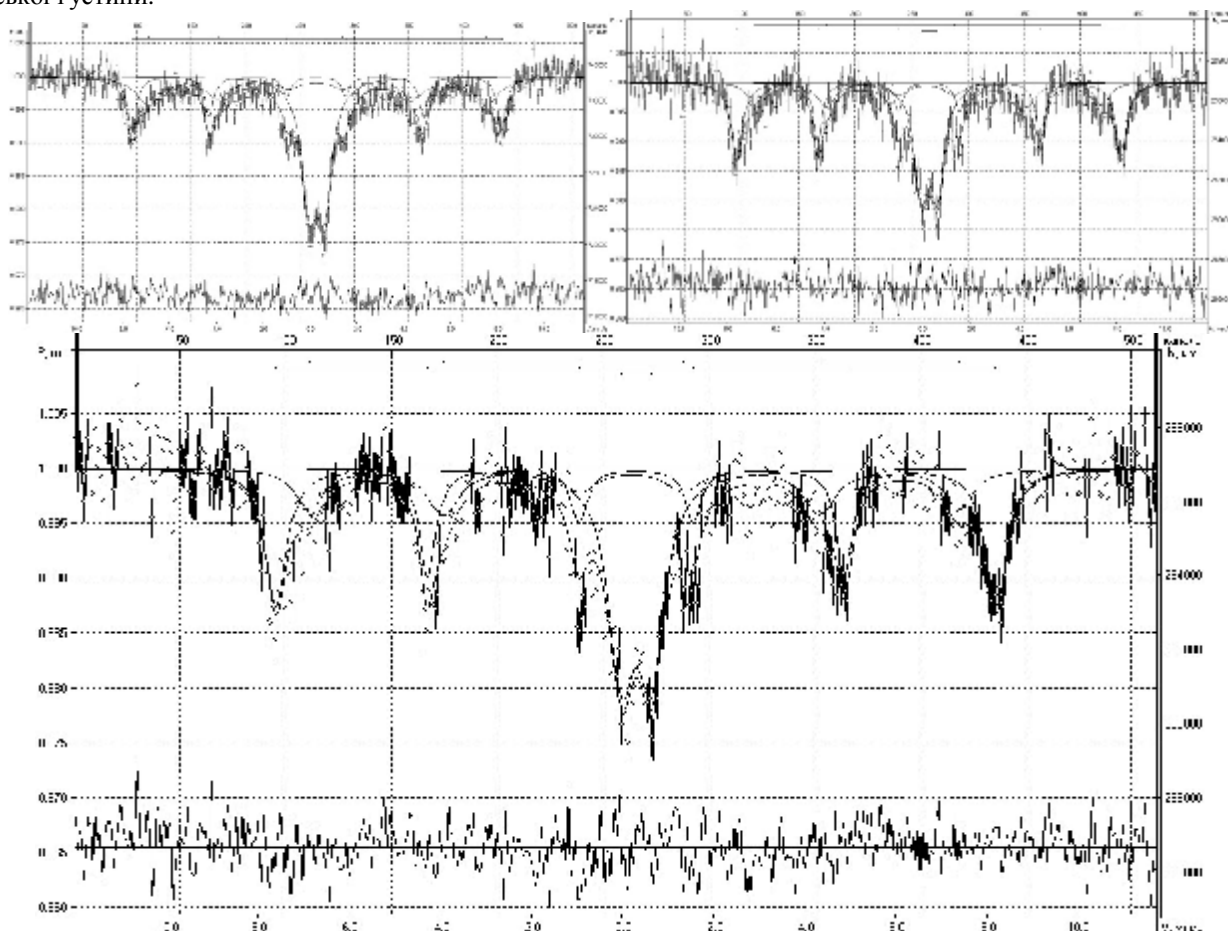


Fig. 6. Mössbauer ^{57}Fe spectra of $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_4$ system, obtained at pH = 3 (a); 7 (b); 9 (a) at the room temperature.

Мессбауерівські спектри суперпарамагнітних систем подібні до парамагнітних систем внаслідок релаксацийних ефектів. В таблиці 2 наведені основні параметри мессбауерівських спектрів систем $Li_{0,5}Fe_{1,9}Mg_{0,6}O_4$, синтезованих при різних значеннях рН реакційного середовища.

Присутність добре вираженого дублету, накладеного на магнітний секстиплет для всіх магнійзаміщених сполук можна пояснити наступним: а) основний вклад в парамагнітну частину спектру вносять атоми заліза в В-позиціях; б) зміни, викликані заміщенням кожного немагнітного атома в А-позиції в найближчому оточенні В позицій є суттєво більшим порівняно з відповідними змінами, викликані замі-

щенням іона заліза в В-позиції. Підставами для таких висновків є наступні факти:

1. Найбільш важливим типом взаємодій в шпінельних сполуках є А-В взаємодія.

2. Більшість атомів магнію заміщують атоми заліза в А-позиціях, що підтверджується даними рентгеноструктурного аналізу.

Центроїд квадрупольного дублету є більшнегативним порівняно з секстиплетом і тетраедричною позицією характеризуються більшою ковалентністю, тобто 4s-гібридизацією, таким чином, більшнегативним ізомерним зсувом і меншими магнітними полями.

Table 2

Value of pH		Isomer shift Is , mm/sec	Quadrupole splitting Qs , mm/sec	The magnetic field in the H nuclei, kOe	The area under the spectrum S , %	The line width G , mm/sec
3	1-й секстиплет	0.295	0.078	447.51	34.82	0.840
	2-й екстиплет	0.295	0.022	490.75	23.73	0.469
	douplet	0.306	0.640	-	41.44	0.7982
7	1-й екстиплет	0.220	0.040	440.00	20.12	0.766
	2-й екстиплет	0.306	-0.008	489.75	35.60	0.530
	дублет	0.313	0.660	-	44.28	0.695
9	1-й екстиплет	0.233	0.059	442.01	24.42	0.772
	2-й екстиплет	0.301	-0.006	490.24	40.17	0.568
	douplet	0.311	0.653	-	35.40	0.692

Розрахунки і спостережуване відношення площ під цими секстиплетами і дублетами добре узгоджуються, якщо ми припустимо, що десять чи більше найближчих немагнітних В-позицій оточують атом заліза в А-позиції, утворюючи таким чином парамагнітний зразок; Вклад інших оточень дуже малий для парамагнітного дублету, оскільки відповідні часи релаксації є надто великі, щоб дати ріст магнітного секстиплету. Зміни рН реакційного середовища викликають зміни і в картині мессбауерівських спектрів. Так, системи, отримані при рН=7 характеризуються відповідно меншими значеннями магнітних полів як в тетра-, так і в октапозиціях. Очевидно такі зміни спричинені відносно малим розміром частинок, що утворилися при синтезі, коли реакційне середовище було нейтральним. Тобто, при зменшенні розмірів кристалітів збільшується вклад в парамагнітну частину спектру, таким чином ми спостерігаємо як зменшення магнітних полів у підсистемах, так і ріст парамагнітної частини спектру.

Висновки

В результаті синтезу методом золь-гель автогоріння при різних значеннях рН реакційного середовища отримано однофазні шпінельні ферити просторової групи $Fd3m$. Виявлено, що реакційне середовище значною мірою впливає на морфологію отриманого продукту. Так, розмір кристалітів, отриманих при рН=7 знаходиться в межах ~20 нм, тоді як при рН=3 і рН=9 кристаліти порівняно більш укрупнені і рівні

~25-35 нм. Це пояснюється впливом аміаку, який збільшує хелатування катіонів металу з цитратами і сприяє утворенню пористої тривимірної (3D) структури в нітрат-цитратних ксерогелях. Підвищення температури і швидкості екзотермічної реакції при рН=7 попередує агломерацію кристалітів.

Мессбауерівські спектри ^{57}Fe системи $Li_{0,5}Fe_{1,9}Mg_{0,6}O_4$, отриманої при значеннях рН=3;7;9 також виявляють залежність від рН реакційного середовища, що викликається як особливостями морфології, так і розмірами кристалітів, оскільки зміни структурних параметрів викликають відповідні зміни магнітної мікроструктури. Збільшення параметру ґратки при рН=7 викликає збільшення довжин зв'язків $Me-Me$ і $Me-O$, які є відповідальними за магнітну взаємодію в феритах-шпінелях. Таким чином, умови синтезу, а зокрема значення рН реакційного середовища відіграє важливу роль у формуванні структури і властивостей матеріалі, синтезованих методом золь-гель автогоріння.

Остафійчук Б.К. – член-кор. НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

Кайкан Л.С. – н.с. інституту металофізики НАН України ім. В.Г. Курдюмова, канд.ф.-м. наук.

Кайкан Ю.С. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

Груб'як А.Б. - кандидат фізико-математичних наук, **Николіук М.О.** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] S. Sun, H. Zeng, Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 124,8204 (2002).
- [2] Thapa D, Palkar V R, Kurup M B, et al., *Mater Lett.* 58(21), 2692 (2004).
- [3] Seema Verma, Jayshri Karande, Arti Patidar, P.A. Joy*, *Materials Letters* 59, 2630 (2005).
- [4] Liu L, Kou H Z, Ling W, et al., *J Phys Chem B*, 110(31), 15218(2006).
- [5] A.K. Gupta, M. Gupta, *Biomaterials*, 26, 3995 (2005).
- [6] V.V. Ustinov, A.B. Rinkevich, D.V. Popovets, *Technical Physics* 83(4), 104(2013).
- [7] S.B. Wang, Y.L. Min, Yu S.H., *J. Phys. Chem. C*, 111(9), 3551(2007).
- [8] J. Chen, L.N. Xu, W.Y. Li, *Adv. Mater.* 17(5), 582 (2005).
- [9] J. Liu, W. Zhang, C. Guo et al., *Journal of Alloys and Compounds* 479 (1–2), 863 (2009).
- [10] H. Waqas, A.H. Qureshi, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 98(2), 355 (2009).
- [11] Z. Yue, W. Guo, J. Zhou et al., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 270(1–2), 216 (2004).

B.K. Ostafiychuk, L.S. Kaykan, Y.S. Kaykan, A.B. Hrubyak, M.O. Nykoliuk

Effect of pH of the Reaction Medium on the Structure and Properties of Spinel-Type Ferrite Nanopowder

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: julia.kaykan@ukr.net*

In this work using sol-gel auto-combustion synthesis was synthesised single-phase magnesium-substituted lithium ferrite at different pH reaction medium. The synthesized materials were investigated by X-ray and Mossbauer methods. It was shown that the pH of the reaction medium plays a crucial role in the formation of the microstructure and properties of synthesized systems.

Keywords: spinel, ferrite, combustion synthesis, microstructure.