

## НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

УДК 544.77.051

Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко, І.П. Яремій, Є.В. Бойко

### Золь-гель-технологія у формуванні нанорозмірної структури шпінельних феритів (огляд)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

В огляді проаналізовано сучасний стан досліджень в області золь-гель-технології нанорозмірних шпінельних феритів. Розглянуто різновиди золь-гель процесів (цитратний золь-гель-синтез, метод Печіні, золь-гель-синтез з використанням етиленгліколю), їх особливості та переваги. За даними скануючої та просвічуючої електронної мікроскопії проаналізовано вплив особливостей золь-гель-синтезу на структуру та морфологію наночастинок шпінельних феритів. Описано особливості методик синтезу магнітних феритів  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , нанокомпозитів  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  та  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , проаналізовано вплив заміщення йонів металів у феритах на рідкісноземельні первні. Розглянуто вплив рН, температури синтезу та присутності добавок на формування шпінельної структури, а також показано, що у всіх випадках утворюються порошкові нанометричні зразки, що суттєво покращує їх оптичні, каталітичні та хімічні властивості.

**Ключові слова:** золь-гель-процес, ферит, шпінель, метод Печіні, цитратний золь-гель-синтез, лимонна кислота, етиленгліколь.

T.R. Tatarchuk, H.O. Sirenko, I.P. Yaremiy, E.V. Boyko

### Sol-Gel Technology in the Formation of Spinel Ferrite Nanosized Structure (Review)

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

This review analyzes the current state of research in the field of sol-gel nanosized spinel ferrites. The types of sol-gel processes (citrate sol-gel synthesis, method Pechini, sol-gel synthesis using ethylene glycol), their features and benefits was considered. The influence of the characteristics of sol-gel synthesis of spinel nanoferrites on the structure and morphology of nanoparticles (according to scanning electron microscopy and transmission electron microscopy). The features of methods of synthesis of magnetic ferrites  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , nanocomposites  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  and  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , analyzed the substitution of metal ions in ferrites on rare earth elements. The influence of pH, temperature synthesis and the presence of additives on the formation of the spinel structure was considered. In all cases formed powdered samples of nanometer size, which significantly improves their optical, catalytic and chemical properties.

**Key words:** sol-gel process, ferrite, spinel, Pechini method, citrate sol-gel synthesis, citric acid, ethylene glycol.

*Стаття поступила до редакції 29.08.2014; прийнята до друку 25.12.2014.*

#### Вступ

1. Поширеним методом отримання керамічних наноматеріалів є золь-гель-метод. Традиційно під золь-гель-методом розуміють сукупність стадій процесу, який включає приготування роз-

чину прекурсору, його послідовне переведення спочатку у золь, потім у гель за рахунок процесів гідролізу та конденсації з наступним старінням гелю, висушування та термічну обробку кінцевого продукту. Золь – це колоїдний стан твердої фази в надлишку рідини, а гель – це колоїдний стан

рідини, диспергованої у великій кількості твердої фази. Популярність даного методу пов'язана, в першу чергу, з тим, що матеріали, які отримані за його допомогою, мають низку унікальних властивостей. Зокрема, це висока хімічна однорідність кінцевих продуктів, яка дозволяє значно зменшити температуру і час термічної обробки та контролювати розмір частинок і структуру пор матеріалів на різних стадіях синтезу [1]. Використання золь-гель-методу дозволяє отримувати органо-неорганічні гібридні матеріали, нові види скла, кераміки, пігменти, магнітні матеріали тощо. Однією з найбільш важливих переваг цього методу є те, що механічні властивості золей та гелей дозволяють застосовувати їх для отримання волокон, плівок і композитів. Золь-гель-процес часто використовують для отримання пористих матеріалів, які використовують як сорбенти, каталізatori чи як носії каталізаторів, зокрема шпінельної структури [2-11].

2. Золь-гель-процеси поділяються на такі різновиди: цитратна золь-гель технологія, метод Печіні тощо. Вони часто супроводжуються займанням під час розкладу гелевого продукту. У таких методах використовують карбонові кислоти, зокрема лимонну кислоту, і полігідроксильні спирти, наприклад, етиленгліколь. Лимонна кислота виступає хелатуючим агентом, в якому карбоксильні групи виступають лігандами, утворюючи комплекси з катіонами металів. Лимонна кислота є дуже зручним комплексоутворювачем, оскільки містить три карбоксильні ліганди у кожній молекулі кислоти. Карбоксильні кислотні групи беруть участь в реакціях естерифікації (рис. 1) шляхом конденсації з гідроксильними групами етиленгліколю.

Окрім лимонної кислоти, можуть також використовуватись інші органічні кислоти, наприклад винна, поліакрилова тощо та інші полігідроксильні спирти, наприклад гліцерин, полівініловий спирт, поліетиленгліколь тощо. Часто для прискорення розкладання полімерних гелевих продуктів використовують допоміжні речовини, такі як сечовина і нітратна кислота, які додають до реакційної суміші. На етапі самозаймання утворюються дуже

пористі продукти з високою площею поверхні. Нітратна кислота також контролює рН в ході реакції і, зокрема, запобігає осадженню нерозчинних цитратів, що може привести до втрати гомогенності під час проміжних етапів синтезу або в кінцевому продукті.

3. Процес Печіні хімічно складний і включає в себе використання і кислот, і спиртів разом (естерифікація), в той час як в цитратному золь-гель-методі спирти не використовуються. Лимонну кислоту просто додають у водні розчини нітратів металів. Цитратний золь-гель-метод передбачає нижчий вміст органічного продукту в гелі і супроводжується меншою втратою маси та усадкою під час займання і часто є кращим для виготовлення плівок.

## I. Цитратний золь-гель-синтез шпінельних нанорозмірних феритів

1. В основі цитратного способу золь-гель синтезу лежить використання лимонної кислоти як прекурсора для синтезу наночастинок шпінельних оксидів. Формування наночастинок включає низькотемпературні процеси, за допомогою яких можливо контролювати їх ріст.

2. У роботі [12] за допомогою цитратної золь-гель-технології синтезовано літєвий ферит  $\text{LiFe}_2\text{O}_8$ . Як вихідні речовини використано літій нітрат, ферум (III) нітрат та лимонну кислоту. Як осаджувач використано водний розчин амоніяку. Отриманий розчин нагрівали до 363 K і залишали на 5-6 год. за сталої температури для завершення хімічної реакції, після чого відбувалось дуже повільне випарювання для отримання літій-ферум-цитратного прекурсора, який розкладали і спікали за температур 473 та 623 K на протязі 6 год. X-проміневий аналіз показав аморфність отриманих зразків. Середній розмір отриманих частинок складав 10 нм. Вивчення намагніченості показало, що частинки мають супермагнетизм і можуть застосовуватись у феромагнітних рідинах.

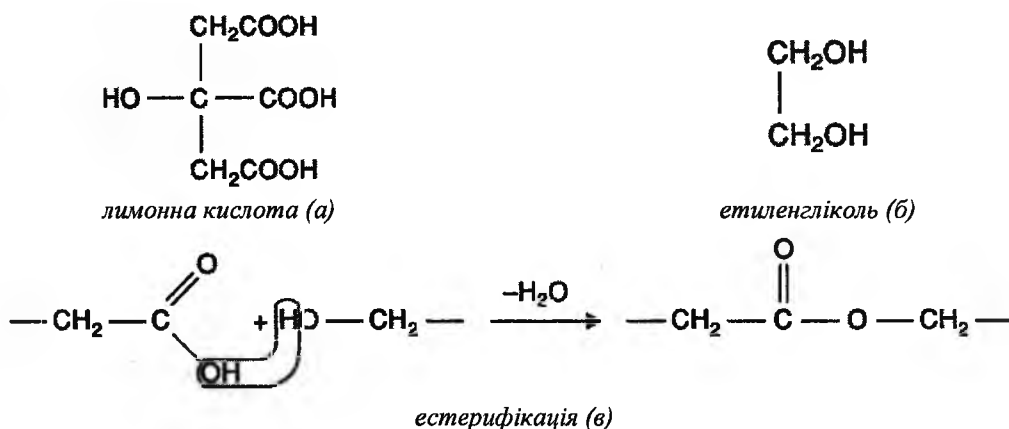


Рис. 1. Реагенти (а, б) та схема хімічної реакції естерифікації (в) у процесі Печіні.

**3. Порівняння золь-гель-методу та методу співосадження** проведено в роботі [13]. Стехіометричні кількості солей  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  розчиняли у воді та додавали лимонну кислоту, перемішували за температури 333 К. Для доведення рН до 7,0 додавали розчин амоній гідроксиду, в результаті чого утворювався золь. Після перемішування на протязі 10 год. золь перетворювався у чорний гель, який висушували 12 год. за температури 393 К. Отриманий сухий гель був подрібнений і спалений, з утворенням коричневого продукту. Х-проміневий аналіз довів наявність структури шпінелі в отриманих зразках. Результати скануючої електронної мікроскопії (рис. 2) показали, що розмір отриманих частинок знаходився в межах 1 мкм. Розміри кристалів зростали з підвищенням температури спікання. Зразки, що були синтезовані золь-гель-методом, включали багато пластинчастих частинок. У порівнянні з гранульованими частинками, отриманими методом співосадження, пластинчасті частинки, що отримані золь-гель-методом, мали розміри кристалів більше середнього значення, а також мали вищу намагніченість насичення.

**4. Золь-гель-технологія використана для отримання  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$**  у роботі [14] із водного розчину  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  та порошкового  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Лимонну кислоту, як комплексоутворювач, додавали до розчину у молярному співвідношенні 1:1. Отриманий розчин випарювали і, після формування гелю, прекурсор розкладали за температури 473 К та спалювали на повітрі за температур 673, 773, 873, 973 та 1073 К на протязі 2 год. Х-проміневий аналіз цих зразків показав, що спікання за температури 673 К дозволило отримати однофазні кристали шпінельної структури (рис. 3). Виявлено залежність площі питомої поверхні від температури: під час підвищення температури від 673 до 1073 К площа питомої поверхні зменшувалась від 52,6 до 5,8  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Отримані зразки показали високі каталітичні

властивості. За рахунок великого числа активних форм Оксигену на поверхнях і йонному переносу Мангану та Феруму наночастинки показали високий рівень ефективності у деградації метилоранжу – 98 %. Намагніченість насичення частинок становила 43,1  $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ , що дозволило легко відділити їх від розчину метилоранжу за допомогою постійного магнітного поля (рис. 4).

**5. Аналогічним методом у роботі [15]** синтезовано нанокомпозити  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  та  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ . Розчини нітратів  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  з концентраціями 0,25 моль/л змішували у молярному співвідношенні  $\text{Me}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,5$  ( $\text{Me}^{2+} = \text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  та  $0,5\text{Co}^{2+} + 0,5\text{Zn}^{2+}$  для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  відповідно) за постійного перемішування та температури 353 К на протязі 1 год. Після цього у розчин додавали розчин лимонної кислоти (0,25 М) у молярному співвідношенні до катіонів 1:1 і перемішували 2 год. Додаванням розчину амоніяку досягли значення рН=7,5. Підвищення температури під час процесу перемішування призвело до формування в'язкого гелю, який висушували і спалювали за температур 673, 873 та 1073 К на протязі двох год. до утворення наночастинок  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . За допомогою Х-проміневого аналізу було виявлено структуру шпінелі в отриманих зразках. На основі зображень, отриманих за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії, було встановлено, що розмір частинок складає 12-14 нм. Композити  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , які отримані за температури 1073 К, показали найвищі магнітні властивості, в той час як композити  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , які теж були отримані за температури 1073 К, показали найкращі оптичні властивості. Отримані за температури 673 К наночастинки  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  можуть застосовуватись в фотоманітних наноприладах і магнітно-оптичних записуючих пристроях. А нанокомпозити  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  мали як магнітні, так і оптичні властивості.

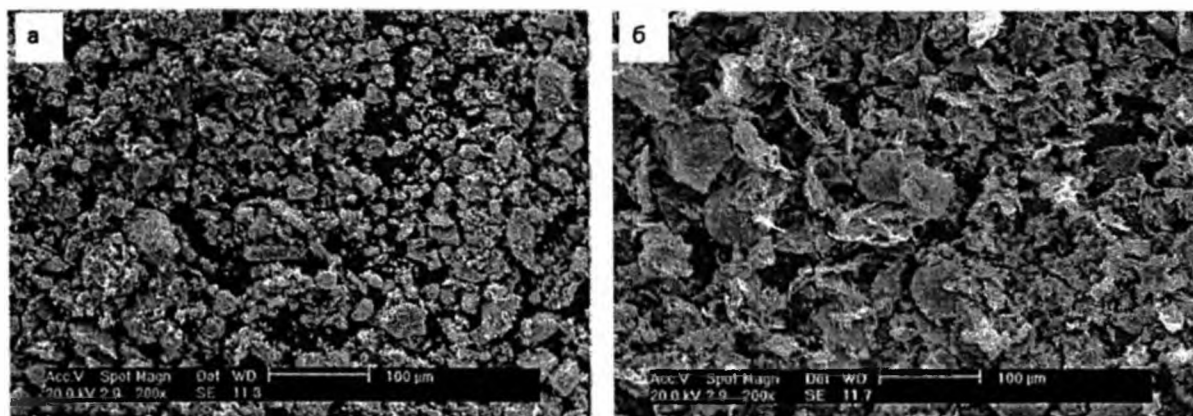


Рис. 2. Мікросвітліни нанокристалів  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , які отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопу: а – зразок, який отриманий методом співосадження за 873 К; б – зразок, який отриманий золь-гель-методом за 873 К [13].

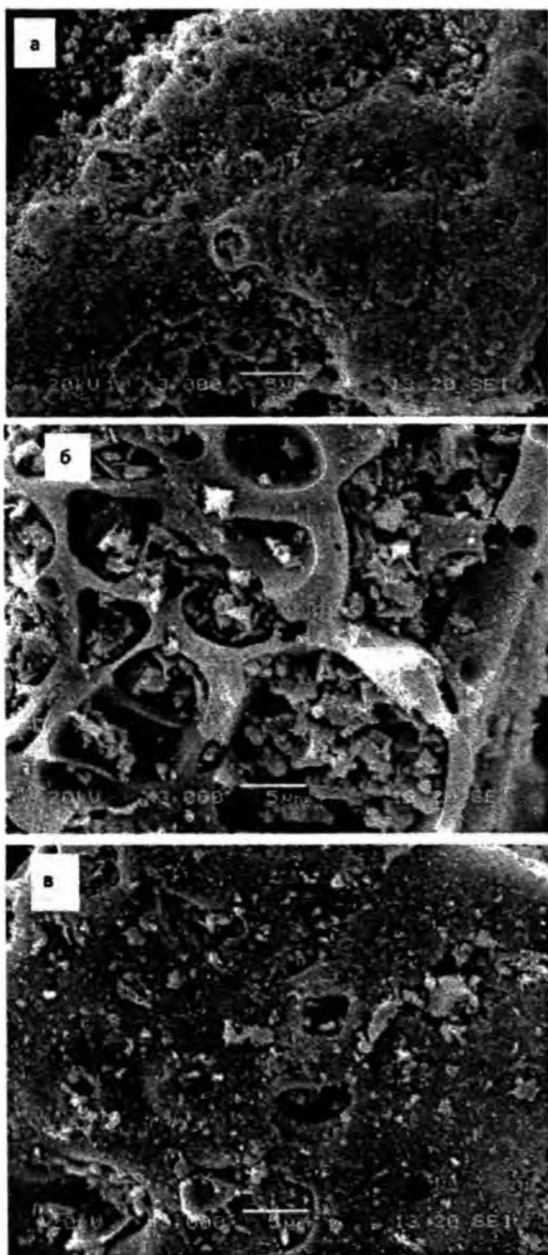


Рис. 3. Мікросвітлини наночастинок  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , які отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопу. Синтез проведено за температур: а – 673 К; б – 773 К; в – 873 К [14].

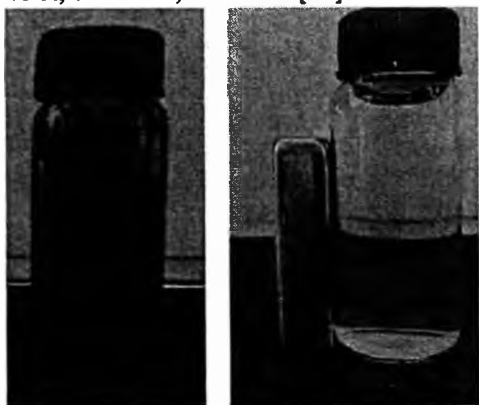


Рис. 4. Демонстрація магнітних властивостей наночастинок  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  в розчині метилоранжу під дією постійного магнітного поля [14].

Таблиця 1

Параметр чарунки, розмір кристалітів та X-промінева густина  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [16]

Температура спікання, К	Параметр чарунки, нм	Розмір кристалітів, нм	X-промінева густина, $\text{кг/м}^3$
573	0,841	12,82	5243
673	0,836	18,74	5330
773	0,842	19,72	5217
873	0,838	52,49	5306

## II. Золь-гель-синтез шпінельних наноферитів з використанням етиленгліколю

1. Золь-гель-технологія часто передбачає використання етиленгліколю. Зокрема, у роботі [16] етиленгліколь використано для синтезу наночастинок  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Стехіометричні кількості нітратів Феруму (III) та Кобальту розчиняли в етиленгліколі на магнітній мішалці. Розчин нагрівали до 333 К і витримували 3 год. за сталої температури до тих пір, поки не утворювався гель. Отриманий гель висушували за температури 393 К. Під час цього процесу гель самозаймався з утворенням об'ємного пористої структури. Горіння можна розглядати як термічно індуковану відновну реакцію гелю, де етиленгліколь проявляє себе як відновник, а нітрат-йони – оксидники. Тобто нітрат-йони забезпечують оксидативне середовище для розкладу органічного компонента. Отриманий порошок подрібнювали і розділяли на 4 порції, які спікали на протязі 4 год. за температур 573, 673, 773 та 973 К. На основі X-променевого аналізу було виявлено кубічну структуру шпінелі в отриманих зразках.

За результатами електронної мікроскопії розмір отриманих частинок залежить від температури спікання і змінюється в межах від 12,82 нм за температури 573 К до 52,49 нм за температури 973 К (табл. 1). Намагніченість насичення поступово зростала з підвищенням температури спікання від 35,38 емо/г (за температури 573 К) до 52,24 емо/г (за температури 973 К), в той час як коерцитивна сила спочатку зростала (від 131,2 А/м за температури 573 К до 151,44 А/м за температури 673 К), а досягнувши максимального значення, починала зменшуватись. Доведено, що значення коерцитивної сили зразків  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , отриманих за різних температур золь-гель-методом, є вищими, аніж для відповідних зразків, отриманих іншими методами [17-18].

2. В останні роки увагу науковців привертають магнітні наноферити, в яких йони частково замінені на рідкісноземельні первні ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  тощо). Це дозволяє значно покращити їх магнітні та електричні властивості [19-24]. При цьому отримують їх різними методами.

3. У роботі [25] використано золь-гель-процес для дослідження впливу заміщення йонів  $\text{Fe}^{3+}$  у  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  на йон  $\text{Sm}^{3+}$  з отриманням зразків  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$  (де  $x=0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25$ ). Стехіометричні співвідношення нітратів Кобальту, Самарію та Феруму (III) розчиняли в етиленгліколі за постійного перемішування. Розчин нагрівали за температури 333 К на протязі 3 год. до отримання гелю, який висушували за температури 393 К. При цьому гель самозаймався і перетворювався у об'ємний пухкий продукт. Отриманий порошок подрібнювали і спікали на протязі 4 год. за температури 673 К. За даними X-променевого аналізу всі зразки були однофазними і мали гранецентровану кубічну чарунку шпінельного типу, що підтверджено також результатами ІЧ-спектроскопічного аналізу. Заміщення кобальту на рідкісноземельний метал призводить до спотворення структури і до створення напруження в кристалі, що, в свою чергу, істотно змінює магнітні та електричні властивості. За даними скануючої електронної мікроскопії та просвічуючої електронної мікроскопії (рис. 5) отримані зразки є однорідними, а середній розмір частинок знаходиться в межах  $21 \pm 3$  нм (табл. 2). Намагніченість насичення зменшувалась з 52,24 до 32,55 емо/г зі збільшенням вмісту Самарію із  $x = 0,0$  до  $x = 0,25$ , що пояснюється зменшенням магнітного моменту внаслідок заміщення немагнітних йонів в октаедричній позиції шпінельної ґратки.

Таблиця 2

Вплив заміщення  $\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{Sm}^{3+}$  на параметр чарунки, розмір кристалітів та X-променевою густину [25]

Вміст $\text{Sm}^{3+}$ , x	Параметр чарунки, нм	Розмір кристалітів, нм	X-променевою густина, кг/м <sup>3</sup>
0	0,8399	$11,26 \pm 2,1$	5260
0,05	0,8404	$12,66 \pm 2,2$	5357
0,10	0,8411	$14,26 \pm 1,5$	5449
0,15	0,8418	$12,96 \pm 1,2$	5541
0,20	0,8420	$15,46 \pm 2,1$	5642
0,25	0,8409	$16,53 \pm 1,0$	6769

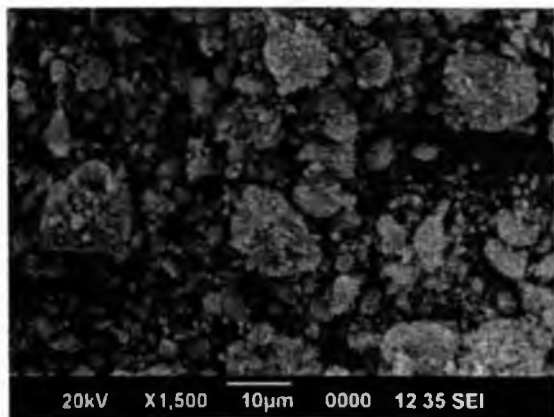


Рис. 5. Мікросвітлина наночастинок  $\text{CoFe}_{1,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_4$ , яка отримана за допомогою скануючого електронного мікроскопу [25].

4. У статті [26] описано золь-гель-технологію синтезу серії зразків наноферитів  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  з використанням етиленгліколю. Відповідні зразки отримували із стехіометричних кількостей феруму (III) нітрату нонагідрату  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , кобальт ацетату тетрагідрату  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , нікол(II) ацетату тетрагідрату  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  і цинк ацетату дигідрату  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Спочатку розчиняли ферум(III) нітрат у оцтовій кислоті за температури 338 К, потім додавали до цього розчину відповідний ацетат (Zn, Co чи Ni) і перемішували на протязі 1 год. за сталої температури. Після того додавали комплексоутворювач – 1,2-етандіол до утвореного розчину. Після концентрування розчин швидко випаровували за температури 368 К і постійного перемішування. Co-Fe-O-, Ni-Fe-O- та Zn-Fe-O-ніtrato-ацетато-гліколятні золі перетворювались у прозорі гелі з коричневим відтінком. Ці гелі висушували за температури 383 К, отримані порошки подрібнювали в агатовій ступці та спікали на повітрі: спочатку на протязі 2 год. за температури 1073 К, а потім на протязі 10 год. за температури 1273 К. Зразки охарактеризовано результатами X-променевого, ІЧ-спектроскопічного аналізів та скануючої електронною мікроскопією (рис. 6-8). Всі ферити були однофазними і мали шпінельну структуру.

Встановлено, що розміри наночастинок залежать від природи перехідного металу і зменшуються в ряду  $\text{CoFe}_2\text{O}_4 > \text{ZnFe}_2\text{O}_4 > \text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Більше того, всі три зразки мали сформовану мезопористу структуру. Дослідження [26] демонструє можливість застосування золь-гель-технології для отримання феритів перехідних металів за низьких температур (нижче 1273 К) порівняно із твердофазними методами синтезу керамічних матеріалів, для яких температури синтезу знаходяться в межах 1673-1873К.

5. Використання низькотемпературного золь-гель-процесу було застосоване також для синтезу нікол-цинкових феритів у роботі [27]. Синтезовані зразки складу  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (де  $x = 0,0; 0,25; 0,35; 0,50; 0,65; 0,75; 1,0$ ) із вихідних речовин цинк ацетату дигідрату  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  та нікол нітрату гексагідрату  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Суміш прекурсорів розчиняли в етиленгліколі (з додаванням декількох крапель гліцерину, з метою стабілізації та підвищення розчинності в розчині) за постійного перемішування та температури 448 К на протязі 10 хв. Отриманий однорідний золь охолоджували та розбавляли додаванням ізопропанолу. Як катализатор процесу перетворення золю у гель було використано триетиламін (ТЕА). Отриманий розчин нагрівали на повітрі за температури 423 К на протязі 3 год. і отримали гель, який при подальшому спіканні за температури 623 К на протязі 4 год. перетворювався на порошок. За даними X-променевого аналізу зразки були однофазні (структурний тип шпінелі), а розмір наночастинок (за результатами просвічуючої електронної мікроскопії) знаходився у нанометровому діапазоні – 12-14 нм.

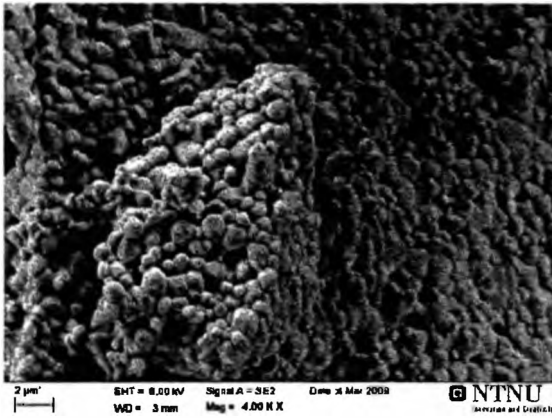


Рис. 6. Мікросвітлина наночастинок  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , синтезованих за температури 1273 К, яка отримана за допомогою скануючого електронного мікроскопу ( $\times 4000$ ) [26].

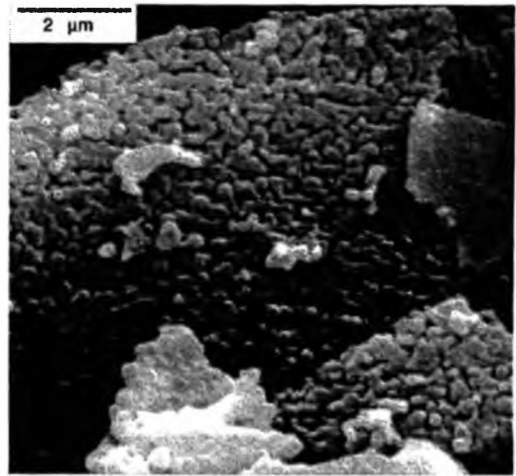


Рис. 9. Мікросвітлина наночастинок  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , синтезованих за температури 1273 К, яка отримана за допомогою скануючого електронного мікроскопу [28].

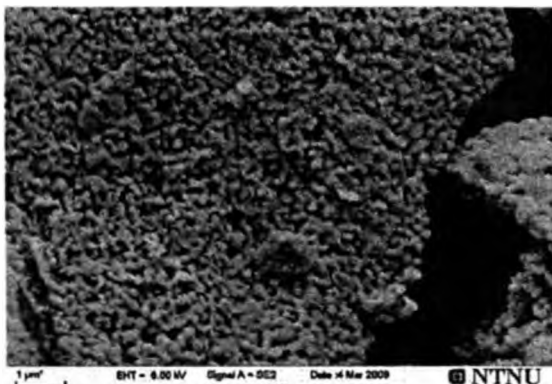


Рис. 7. Мікросвітлина наночастинок  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , синтезованих за температури 1273 К, яка отримана за допомогою скануючого електронного мікроскопу ( $\times 10000$ ) [26].

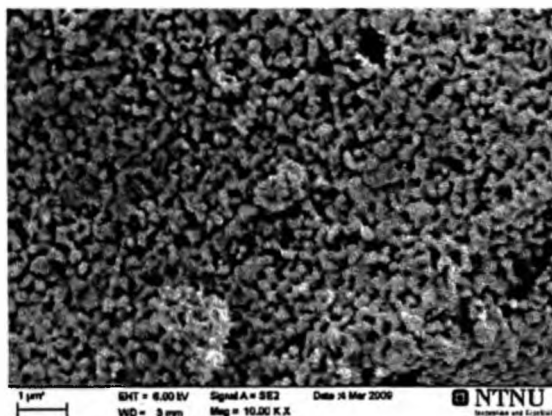


Рис. 8. Мікросвітлина наночастинок  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , синтезованих за температури 1273 К, яка отримана за допомогою скануючого електронного мікроскопу ( $\times 10000$ ) [26].

### III. Метод Печіні

1. Метод Печіні широко застосовується для синтезу полікатионних порошкових матеріалів. Зокрема, в роботі [28] синтезовано  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  низькотемпературним методом Печіні. До водного розчину лимонної кислоти за температури 333-343 К,

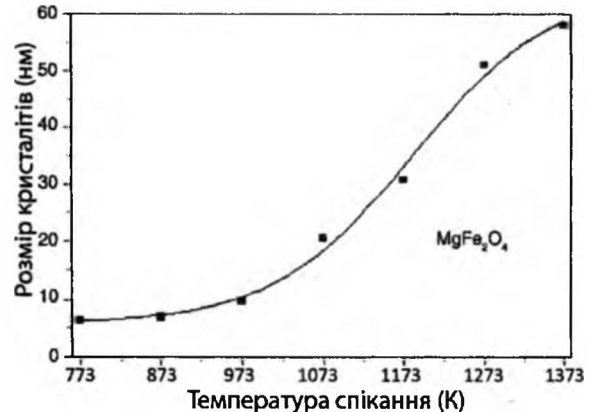


Рис. 10. Залежність розміру кристалітів наночастинок  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  від температури спікання [28].

додавали ферум (III) нітрат та магній карбонат. Молярне співвідношення кислоти та металу складало 3:1. Наступним кроком було додавання до лимонної кислоти розчину етиленгліколю у масовому співвідношенні 60:40 відповідно. Розчин нагрівали до 363-383 К, що сприяло реакції естерифікації та отриманню полімерного гелю. Гель термічно обробляли за температури 573 К на протязі 1 год. (первинне спікання), що призвело до часткового розкладу полімерного гелю і утворення порошку прекурсору. Останній випалювали на алюмінієвій поверхні за температур від 773 до 1372 К на протязі 1 год. на повітрі. X-проміневий аналіз показав, що отримано фазу з кубічною структурою шпінелі, просторова група якої  $Fd\bar{3}m$ . Зразки, що отримані за температури 1273 К, мали питому площу поверхні 2,67  $\text{m}^2/\text{g}$  (рис. 9). Колір отриманого фериту охарактеризовано хроматичними координатами в системі CIE  $L^*a^*b^*$ . Показано, що синтезований пігмент має термічну стабільність, а його колір та розміри кристалітів змінювалися в залежності від температури спікання (рис. 10).

2. Подібним методом у роботі [29] синтезовано пігменти  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . Методика синте-

зу полягала у наступному. Лимонну кислоту розчиняли у невеликій кількості води. До утвореного розчину додавали в стехіометричній пропорції солі  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Молярне співвідношення катіонів металів до кислоти становило 1:3 відповідно. Після повного розчинення солей додавали етиленгліколь у молярному співвідношенні до лимонної кислоти 4:1 відповідно. Реакція полімеризації розпочиналась видаленням води та нагріванням розчину на гарячій поверхні, після чого він ставав високов'язким. Отриманий гель спікали у 2 стадії: за температури 573 K на протязі 10 год. та за температури 1273 K на протязі 5 год. Даний метод синтезу дозволив отримати високоомогенний продукт. X-проміневий аналіз підтвердив структуру шпінелі отриманих зразків. Для пояснення структурних дефектів отриманих зразків автори [29] припустили виникнення катіонних вакансій у тетраедричних позиціях. Дотримання хімічного складу за умови наявності цих вакансій змушує двовалентні катіони зайняти октаедричні позиції у структурі кристалу та розміщення оксигенових вакансій та/чи Оксигену у міжвузлях (з метою зменшення енергетичної нестабілізації в кластерах). Оксигенові дефекти давали підстави стверджувати, що деякі йони в октаедричних позиціях можливо є йонами  $\text{Zn}^{2+}$ , а деякі йони  $\text{Fe}^{3+}$  не займають октаедричні позиції, а координують 4 атоми Оксигену в сильно спотворених тетраедричних позиціях. На основі месбауєрівських досліджень та методу Рітвельда автори

запропонували нову модель оберненості структури шпінелей.

## Висновки

Результати проведеного аналізу літературних даних дозволяють стверджувати, що золь-гель-процес є одним із найбільш сучасних і технологічних методів отримання шпінельних нанорозмірних феритів, який забезпечує високу ступінь чистоти та рівномірність розподілу первнів. У золь-гель-технології вихідні компоненти знаходяться у рідкому стані або є розчинами необхідних твердих сполук. Ці рідини змішують у такому співвідношенні, щоби відбувалось утворення колоїдних розчинів – золей, в яких з часом відбуваються процеси структуроутворення до в'язкої маси – гелю. Висока гомогенність суміші компонентів досягається за рахунок того, що змішування відбувається в розчині на молекулярному рівні. Далі в результаті висушування гель втрачає воду і перетворюється на ксерогель, з якого прожарюванням отримують готовий продукт. Основною перевагою золь-гель методів (методу Печіні, цитратного методу тощо) в технології шпінельних наноферитів є мала кристалічність отримуваних матеріалів, контрольовані розмір та форма частинок, малі розміри частинок (у нанометровому діапазоні) та нижчі температури синтезу порівняно з іншими, зокрема керамічними, методами.

## Література

1. Ю.Д. Третьяков, *Функциональные наноматериалы* (Физматлит, Москва, 2010).
2. O. Shaa, S. Wanga, Z. Qiao, W. Yuana, Z. Tanga, Q. Xua, Y. Sub, *Materials Letters*, 89 (15), 251 (2012).
3. M. Michalskaa, L. Lipińska, M. Mirkowska, M. Aksienioneka, R. Diduszkoo, M. Wasiucionekb, *Solid State Ionics*, 188 (1), 160 (2011).
4. Y. Hao, O. Lai, J. Lu, H. Wang, Y. Chen, X. Ji, *Journal of Power Sources*, 158 (2), 1358 (2006).
5. R. Thirunakarana, A. Sivashanmugama, S. Gopukumara, C. Dunnillb, D. Gregoryb, *Materials Research Bulletin*, 43 (8-9), 2119 (2008).
6. Z. Han, L. Dong, D. Zhang, Z. Wu, X. Zhang, *Rare Metals*, 25 (6), 462 (2006).
7. B. Kwak, D. Park, Y. Yun, J. Yi, *Catalysis Communications*, 24 (6), 90 (2012).
8. S. Vivekanandhana, M. Venkateswarlub, D. Carnahanc, M. Misrad, A.K. Mohanty, N. Satyanarayana, *Ceramics International*, 39 (4), 4105 (2013).
9. S. Kurajicaa, E. Tkalceca, J. Schmauchb, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2-3), 951 (2007).
10. H. Anwar, A. Maqsood, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 333, 46 (2013).
11. P. Sivakumara, R. Rameshb, A. Ramanandc, S. Ponnusamyb, C. Muthamizhchelvanb, *Materials Research Bulletin*, 46 (12), 2204 (2011).
12. V.K. Sankaranarayanan, O. Prakash, R.P. Pant, M. Islam, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 252, 7 (2002).
13. C. Liu, M. Li, Z. Cui, J. Huang, Y. Tian, T. Lin, W. Mi, *J. Mater. Sci.*, 42 (15), 6133 (2007).
14. L. Zhang, Y. Wu, *Journal of Nanomaterials*, 2013, 1 (2013).
15. E. Girgis, M. Wahsh, A. Othman, L. Bandhu, K. Rao, *Nanoscale Research Letters*, 6, 460 (2011).
16. S. Xavier, A. Thankachan, B. Jacob, E.M. Mohammed, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 4 (3), 430 (2013).
17. L. Zhao, H. Yang, X. Zhao, L. Yu, Y. Cui, S. Feng, *Mater. Lett.*, 60 (1), 1 (2006).
18. R.N. Panda, J.C. Shih, T.S. Chin, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 257 (1), 79 (2003).
19. K.K. Bharathi, J.A. Chelvane, G. Markandeyulu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321 (22), 3677 (2009).

20. E.E. Sileo, S.E. Jacobo, *Physica B*, 354 (1-4), 241 (2004).
21. M.M. Rashad, R.M. Mohamed, H. El-Shall, *Journal of Materials Processing Technology*, 198 (1-3), 139 (2008).
22. J. Peng, M. Hojamberdiev, Y. Xu, B. Cao, J. Wang, H. Wu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323 (1), 133 (2011).
23. L. Guo, X. Shen, X. Meng, Y. Feng, *Journal of Alloys and Compounds*, 490 (1-2), 301 (2010).
24. L.B. Tahar, L.S. Smiri, M. Artus, *Materials Research Bulletin*, 42 (11), 1888 (2007).
25. S. Xavier, S. Thankachan, B. Jacob, E.M. Mohammed, *Journal of Nanoscience*, 2013, 1 (2013).
26. A. Gatelyte, D. Jasaitis, A. Beganskiene, A. Karevia, *Materials Science*, 17 (3), 302 (2011).
27. P. Kumar, P. Mishra, S.K. Sahu, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 2 (8), (2011).
28. R.A. Candeia, M.A.F. Souza, M.I.B. Bernardi, S.C. Maestrelli, I.M.G. Santos, A.G. Souza, E. Longo, *Materials Research Bulletin*, 41 (1), 183 (2006).
29. M. Gaudon, N. Paihe, A. Wattiaux, A. Demourgues, *Materials Research Bulletin*, 44 (3), 479 (2009).

**Татарчук Тетяна Романівна** – кандидат хімічних наук, доцент, член-кореспондент Академії технологічних наук України, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

**Сіренко Геннадій Олександрович** – доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

**Яремій Іван Петрович** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства та новітніх технологій.

**Бойко Євген Валерійович** – студент 2 курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії.