

В.С. Бушкова, І.П. Яремій, Р.В. Ільницький, Р.П. Лісовський, М.Л. Мохнацький

## Отримання та X-променевої аналіз порошків кобальтових феритів, заміщених катіонами нікелю

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: [bushkovavira@rambler.ru](mailto:bushkovavira@rambler.ru)

В даній роботі синтезовано методом золь-гель за участі автогоріння та досліджено порошки нікель-кобальтових феритів. Після проходження процесу автогоріння отримано тільки одну фазу, що відповідає кубічній структурі шпінелі просторової групи  $Fd\bar{3}m$ . Виявлено, що середній розмір областей когерентного розсіювання отриманих порошків не перевищує 62 нм. Встановлено залежності параметра ґратки, X-променевої густини та площі питомої поверхні порошків феритів від вмісту нікелю. Показано, що під час заміщення катіонів кобальту на катіони нікелю, останні займають тільки  $B$  позиції, витісняючи при цьому частину  $Fe^{3+}$  в  $A$  позиції.

**Ключові слова:** золь-гель технологія, нікель-кобальтовий ферит, нанорозмірний порошок, параметр ґратки, катіонний розподіл.

Стаття постуила до редакції 12.02.2015; прийнята до друку 15.03.2015.

### Вступ

Як відомо, феримагнетики володіють атомним магнітним порядком, при якому навіть за відсутності зовнішнього поля антипаралельне розташування є енергетично вигідним. До них належать ферити зі структурою шпінелі, які є важливими матеріалами для сучасної електронної індустрії. Магнітні властивості феритів вперше були вивчені в 1878 р., а в 1909 р. німецькому вченому Хільперту навіть був виданий патент на їх виготовлення [1]. Однак в той час ферити не отримали практичного застосування, оскільки в постійних і низькочастотних магнітних полях їхні властивості поступались властивостям металічних магнітних матеріалів, а високочастотна техніка, де переваги феритів є беззаперечними, була ще слабо розвинутою. Більшість феритів володіють магнітними властивостями навіть за високих температур, окрім того, мають високий питомий опір та низькі діелектричні втрати завдяки відсутності вихрових струмів [2-4].

На сьогодні відомо сотні різних марок феритів, що відрізняються за хімічним складом, кристалічною структурою, магнітними та іншими властивостями. Крім однокомпонентних феритів, широке застосування отримали дво- та багатокомпонентні ферити, області використання яких безперервно розширюються.

Кобальтові ферити володіють великою константою магнітострикції [5-7], тому їх часто

використовують як феромагнітну складову в композиційних магнітоелектриках [8-10]. В останні роки одним з провідних напрямів сучасного матеріалознавства є синтез різних речовин з частинками нанометрового розміру із заданими властивостями [11]. Для  $CoFe_2O_4$  такі параметри як коерцитивна сила, намагніченість насичення та залишкова намагніченість тісно пов'язані з розміром та формою частинок [12], а також з розподілом катіонів у їх підґратках. Тим не менше, магнітні та діелектричні властивості феритів дуже чутливі до способу їх отримання [13], температури та умов спікання.

Метою даної роботи є синтез і дослідження структури порошків кобальтових феритів з частковим заміщенням катіонами нікелю.

### І. Експериментальна частина

Ферити системи  $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ , де  $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  і  $0.5$  були синтезовані за допомогою ЗГА методу [14]. В процесі синтезу були використані такі хімічні реагенти: гексагідрат нітрату нікелю ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), гексагідрат нітрату кобальту ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), лимонна кислота ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ), нонагідрат нітрату заліза ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) та дистильована вода. Для забезпечення високої швидкості горіння було використано молярне відношення нітратів металів з лимонною кислотою

1:1. Відповідну кількість кожного з реагентів було розчинено в 50 мл води. При постійному перемішуванні за допомогою 25%-розчину аміаку рівень рН розчину було доведено до 7. Тоді за температури 130 °С розчин висушували до його перетворення на ксерогель. Після цього, внаслідок проходження процесу автогоріння сухого гелю, було отримано порошки феритів.

Фазовий склад контролювався за допомогою X-променевого аналізу, який проводився на дифрактометрі ДРОН-3 з використанням  $\text{Cu}(K\alpha)$ -випромінювання в діапазоні кутів сканування  $10^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$ . Визначення питомої площі поверхні нікель-кобальтових порошків проведено шляхом аналізу ізотерм сорбції азоту за температури 77 К на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e).

## II. Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 1 показано порошок фериту кобальту, який утворився в процесі автогоріння, яке відбувається наступним чином: аміачна вода при сполученні з азотною кислотою, що утворилася в процесі реакцій гідролізу, утворює нітрат амонію і воду. При завершенні процесу випаровування дисперсійного середовища за температури близько 210 °С відбувається розклад нітрату амонію з виділенням кількості теплоти 38 кДж/моль. Процесу горіння також сприяє ефект утворення феритів з оксидів металів.



Рис. 1. Зовнішній вигляд кобальтового порошку, отриманого після автогоріння.

Внаслідок автогоріння ксерогелю згорають залишки органіки, тобто лимонної кислоти. Енергозатрати при ініціюванні реакції автогоріння є значно меншими за енергію, яка необхідна для проведення тривалого високотемпературного відпалу при керамічному синтезі.

Експериментально отримані X-променеві дифрактограми порошків нікель-кобальтових феритів після проходження процесу автогоріння наведено на рис. 2. Згідно проведеного аналізу піки (111), (220),

(311), (222), (400), (422), (511) та (440) вказують на наявність кубічної структури шпінелі просторової групи  $Fd\bar{3}m$ .

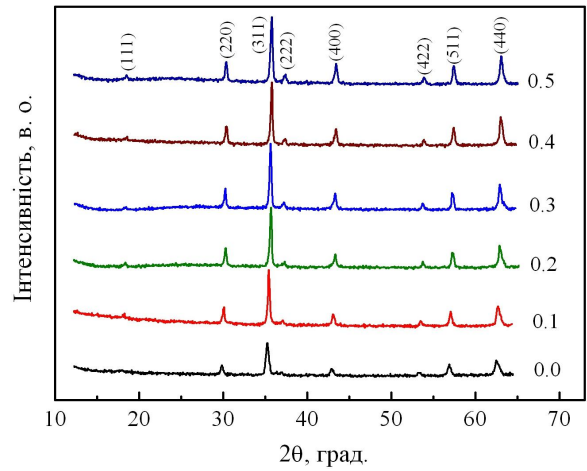


Рис. 2. Дифрактограми нікель-кобальтових порошків.

Середні розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) порошків  $\text{Ni-Co}$  феритів встановлено з використанням формули Шеррера:

$$\langle D \rangle = \frac{0.9l}{b \cdot \cos q}, \quad (1)$$

де  $\beta$  – ефективна півширина піку дифракції X-променів з довжиною хвилі  $\lambda$  на куті  $\theta$ . Результат розрахунків показав, що середній розмір ОКР знаходиться в діапазоні 39 – 62 нм (рис. 3).

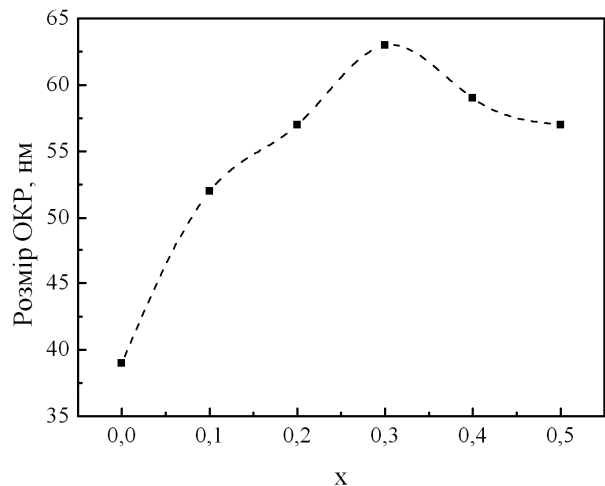


Рис. 3. Залежність розміру ОКР від складу  $x$ .

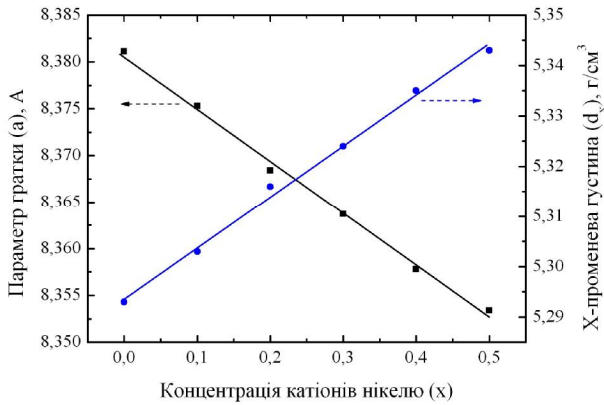
Значення параметра ґратки  $a$  та X-променевої густини  $d_x$ , які отримано за наступними формулами:

$$a = \frac{l}{2 \sin q} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2)$$

де  $l$  – довжина хвилі X-променевого випромінювання,  $\theta$  – кути, на яких спостерігались піки,  $h, k, l$  – індекси Міллера;

$$d_x = \frac{8M}{N_a a^3}, \quad (3)$$

де  $M$  – молярна маса порошоків феритів  $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ,  $N_a$  – число Авогадро, наведено на рис. 4.



**Рис. 4.** Залежність параметра ґратки та густини від концентрації нікелю.

З рис. 3 видно, що параметр ґратки демонструє лінійну залежність від концентрації компоненти  $x$ , підкоряючись закону Вегарда [15, 16]:

$$a = \sum_i a_i k_i, \quad (4)$$

де  $k_i$  – концентрація  $i$ -ї компоненти.

Зменшення параметра ґратки зі збільшенням кількості катіонів  $Ni^{2+}$  в структурі нікель-кобальтових феритів можна пояснити на основі різниці в йонних радіусах. У досліджуваній системі  $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  більші йони  $Co^{2+}$  замінюються меншими йонами  $Ni^{2+}$ , тому при цьому знижується параметр постійної ґратки. Аналогічна тенденція зміни параметра  $a$  була виявлена авторами роботи [17]. У синтезованих нами порошках, параметри ґраток виявилися трохи нижчими за їх значення, які отримали автори вищевказаної роботи. Що стосується X-променевої густини, то її величина лінійно зростає з концентрацією нікелю, так як атом нікелю є важчим за атом кобальту.

Розподіл катіонів за підґратками шпінелі визначено на основі X-променевиї дифрактограм за вузлами кристалічної ґратки, використовуючи залежність інтегральних інтенсивностей дифракційних ліній від положення атомів у елементарній комірці та їх атомного номера. Відомо [18], що відносні інтегральні інтенсивності  $I(220)/I(400)$ ,  $I(220)/I(440)$ , та  $I(400)/I(440)$  чутливі до розподілу катіонів за підґратками шпінелі. На інтенсивність X-ліній впливає зміна концентрації катіонів  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  та  $Fe^{3+}$  в тетра- і октапозиціях. Катіони  $Ni^{2+}$  надають перевагу  $B$  позиціям, в той час як  $Co^{2+}$  і  $Fe^{3+}$  можуть займати  $A$  і  $B$  позиції [19].

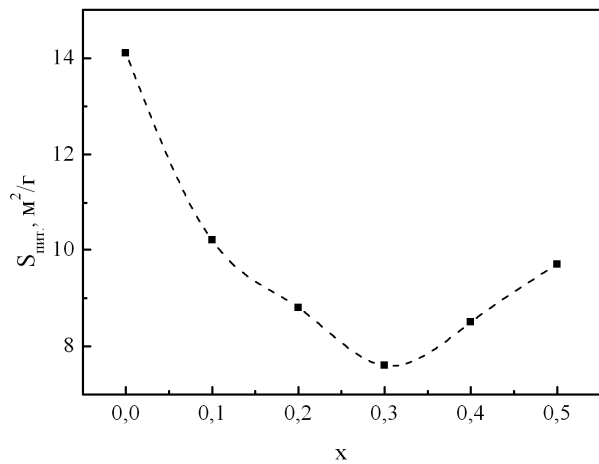
Отримані структурні формули для кожного з досліджуваних порошоків феритів приведено в таблиці 1. Потрібно відмітити, що відношення  $Fe^{3+}(B)/Fe^{3+}(A)$  зменшується у зв'язку з заміною катіонами  $Ni^{2+}$  і  $Co^{2+}$ .

**Таблиця 1**

Розподіл катіонів в нікель-кобальтових феритах

Ступінь заміщення, $x$	Катіонний розподіл за підґратками шпінелі
0.0	$(Co_{0.41}Fe_{0.59})[Co_{0.59}Fe_{1.41}]O_4$
0.1	$(Co_{0.37}Fe_{0.63})[Ni_{0.1}Co_{0.53}Fe_{1.37}]O_4$
0.2	$(Co_{0.34}Fe_{0.66})[Ni_{0.2}Co_{0.46}Fe_{1.34}]O_4$
0.3	$(Co_{0.29}Fe_{0.71})[Ni_{0.3}Co_{0.41}Fe_{1.29}]O_4$
0.4	$(Co_{0.25}Fe_{0.75})[Ni_{0.4}Co_{0.35}Fe_{1.25}]O_4$
0.5	$(Co_{0.21}Fe_{0.79})[Ni_{0.5}Co_{0.29}Fe_{1.21}]O_4$

За експериментально отриманими ізотермами адсорбції азоту розраховано значення площі питомої поверхні досліджуваної системи феритів з використанням багатоточкового методу Брунауера-Еммета-Теллера [20] при лінійному графіку залежності  $1/[W(P_0/P)-1]$  від  $P/P_0$  в області ізотерм адсорбції, обмежених діапазоном  $P/P_0 = 0,05 - 0,35$ . У процесі згоряння сухого гелю вивільнюються газоподібні речовини, що призводить до формування мезопор в отриманих порошках. Залежність площі питомої поверхні феритових порошоків наведено на рис. 5. Порошок складу  $CoFe_2O_4$  має, як і очікувалося, найвищу площу поверхні, оскільки його частинки мають найменші розміри і пори між частинками стають важливим фактором при адсорбції  $N_2$ .



**Рис. 5.** Залежність питомої площі поверхні порошоків від вмісту нікелю.

Слід зазначити, що площа питомої поверхні порошоків зменшується з додаванням катіонів  $Ni^{2+}$  в  $Ni-Co$  феритах до  $x = 0.3$ , мабуть, завдяки збільшенню розміру ОКР та зростає внаслідок їх зменшення. Така залежність питомої площі поверхні від розміру частинок раніше вже спостерігалася в літературі [21].

## Висновки

Отже, в даній роботі методом золь-гель за участі автогоріння отримано і досліджено структурні характеристики феритових порошоків складу  $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  з використанням Х-променевого аналізу та аналізу ізотерм сорбції азоту. Середній розмір ОКР порошоків феритів зі структурою шпінелі знаходиться в діапазоні 39 – 62 нм.

Зі збільшенням концентрації катіонів нікелю до  $x = 0.3$  спостерігається монотонне зростання величини  $S_{num.}$ , що, очевидно, є наслідком зменшення лінійних розмірів ОКР. Варто відмітити, що між середніми розмірами ОКР та питомою площею поверхні порошоків існує чітка кореляція.

Катіони  $Ni^{2+}$  займають виключно *B* підгратку, витісняючи при цьому катіони  $Fe^{3+}$  в *A* підгратку, що посилює суперобмінну *A-B* взаємодію з ростом параметра  $x$ .

- [1] G. Bate, D.J. Craik. Magnetic Oxides: Part 2 (Wiley Interscience, New York, 1975).
- [2] S.S. Shinde, K.M. Jadhav, Mater. Lett. 37, 63 (1998).
- [3] C. Yang, J. Wu, Y. Hou, Chem. Commun. 47, 5130 (2011).
- [4] Q. Song, Z. J. Zhang, J. Am. Chem. Soc. 126, 6164 (2004).
- [5] K. Vasundhara, S.N. Achary, S.K. Deshpande, P.D. Babu, S.S. Meena et al., J. Appl. Phys. 113, 194101 (2013).
- [6] A.P. Herrera, L. Corrales, E. Chavez, J. Bolivar, O.N.C. Uwakweh, C. Rinaldi, J. Magn. Magn. Mater. 328, 41 (2013).
- [7] A.S. Ponce, E.F. Chagas, R.J. Prado, C.H.M. Fernandes, A.J. Terezo, E. Baggio-Saitovitch, J. Magn. Magn. Mater. 344, 182 (2013).
- [8] Xiaobo Wu, Wei Cai, Yi Kan, Pan Yang, Yunfei Liu, Huifeng Bo, Xiaomei Lu, Jinsong Zhu, Ferroelectrics 380, 48 (2009).
- [9] G.V. Duong, R.S. Turtelli, R. Groessinger, J. Magn. Magn. Mater. 322, 1581 (2010).
- [10] S.C. Chae, P. Murugavel, J.H. Lee, H.J. Ryu, T.W. Noh, Journal of the Korean Physical Society 47, 345 (2005).
- [11] M.H. Alimuddin, S. Kumar, S.E. Shirsath et al. Ceram. Int. 39, 1807 (2013).
- [12] J.W.M. Bulte, M. de Cuyper, D. Despres, J. A. Frank, J. Magn. Magn. Mater. 194, 204 (1999).
- [13] Q. Song, Z.J. Zhang, J. Phys. Chem. B 110, 11205 (2006).
- [14] A. Kopaev, V. Bushkova, B. Ostafiyuk. Sol-Gel Synthese und Eigenschaften der weichmagnetischen Nanoferrite und Verbundwerkstoffen. Physik und Technologie der Nanoferrite mit dem Bariumtitanat (Lap Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, 2013).
- [15] L. Vegard, H. Dale, Kristallogr. B67, 148 (1928).
- [16] C.G. Whinfrey, D.W. Eckort, A.T. Tauber, J. American. Chem. Soc. 82 (11), 2695 (1960).
- [17] S. Singhal, J. Singha, S.K. Barthwalb, K. Chandraa, Journal of Solid State Chemistry 178, 3183 (2005).
- [18] H. Ohnishi, T. Teranishi, J. Phys. Soc. Japan 6, 36 (1969).
- [19] J.B. Goodenough, A.L. Loeb, Phys. Rev. 98, 391 (1953).
- [20] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Journal of the American Chemical Society 60, 309 (1938).
- [21] J. Križan, J. Možina, I. Bajsić, M. Mazaj, Acta. Chim. Slov. 59 (1), 163 (2012).

V.S. Bushkova, I.P. Yaremiy, R.V. Ilitsky, R.P. Lisovskiy, M.L. Mokhnatskyi

## Obtaining and X-ray Analysis of Cobalt Ferrite Powders Substituted by Nickel Cations

Vasyl Stefanyk Pre-Carpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

The aim of this work was to create and study of ferrite nickel-cobalt powders, using sol-gel technology with participation of auto-combustion. After completing the process autocombustion was obtained only one phase, which corresponded to the cubic structure of spinel space group  $Fd\bar{3}m$ . It was found that the average size of coherent scattering regions not exceeding 62 nm. The dependences of the lattice parameter, X-ray density and specific surface area of the ferrite powders from nickel content were found. It was shown that at substitution of cations cobalt on cations nickel latest give preference only *B* positions, thus displacing part of  $Fe^{3+}$  in the *A* positions.

**Keywords:** sol-gel technology, nickel-cobalt ferrite, nanosized powder, lattice parameter, cationic distribution.