

Структура та сорбційні характеристики порошоків феритів $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

В.С. Бушкова^{1,*}, І.П. Яремій¹, Р.П. Лісовський², Б.В. Карпик¹

¹ ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57, 76025 Івано-Франківськ, Україна

² Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України,
бульв. акад. Вернадського, 36, 03680 Київ, Україна

(Одержано 29.11.2016; опубліковано online 28.04.2017)

Порошки нікель-хромових феритів були отримані методом золь-гель за участі автогоріння. X – променевий аналіз показав присутність тільки однієї фази, що відповідає кубічній структурі шпінелі просторової групи $\text{Fd}\bar{3}m$. Катіонний розподіл за тетра- і октаїдгратками показав, що порошки Ni-Cr феритів належать до групи обернених шпінелей. Розраховано міжйонні відстані елементарної гратки структури шпінелі. Виявлено, що середній розмір областей когерентного розсіювання отриманих порошоків знаходиться в межах 23-43 нм. Встановлено, що X-променева густина d_x та аніонний параметр u зростають, в той час як параметр гратки a лінійно спадає зі збільшенням концентрації йонів Cr^{3+} . Питома площа поверхні S_{Σ} досліджуваних порошоків знаходиться в інтервалі 7,2-17,1 м²/г. В порошках нікель-хромових феритів присутні як мезо-, так і мікропори, причому за кількістю переважають мезопори з ефективним діаметром 3,9 нм.

Ключові слова: Ферит, Золь-гель технологія, Параметр гратки, Катіонний розподіл, Питома площа поверхні.

DOI: 10.21272/jnep.9(2).02011

PACS numbers: 81.07.Wx, 61.05.cp, 61.46. – w,
68.43. – h

1. ВСТУП

Ферити зі структурою шпінелі, хімічна формула яких MeFe_2O_4 , де Me – це катіони металів, є дуже важливою групою магнітних матеріалів [1]. Їх застосовують в якості трансформаторних осердь [2], котушок індуктивності, магнітних осердь [3], циркуляторів, фазообертачів, ізоляторів, а також в медицині при магнітно-резонансній томографії [4, 5]. Кристалографічні, електричні і магнітні властивості феритів істотно залежать від умов їх синтезу [6].

Ферит нікелю NiFe_2O_4 є одним з важливих матеріалів завдяки своїм унікальним електричним і магнітним властивостям, які призводять до широких його технологічних застосувань [7]. Заміщені нікелеві ферити привернули до себе увагу багатьох вчених із-за їх високого електричного опору та низьких діелектричних втрат [8]. Такі ферити використовують в якості магнітних матеріалів, так як структура шпінелі дозволяє введення різних металевих йонів, які значною мірою можуть змінювати їх магнітні та електричні властивості [9]. На фізичні властивості заміщених феритів NiFe_2O_4 також впливає розподіл катіонів за підгратками шпінелі [10]. Наприклад в Ni-Cr феритах завдяки антиферромагнітній природі йонів Cr^{3+} існує можливість досягнення контролю над магнітними параметрами, такими як залишкова намагніченість і коерцитивна сила [11].

Відомо, що, окрім хімічного складу, розмір та форма частинок феритів у значній мірі визначають їх фізичні, хімічні, електричні, оптичні та каталітичні властивості. Отже, питання отримання магнітних порошоків певного гранулометричного складу та форми залишається одним з найбільш актуальних у сучасній науці, зокрема, в синтезі нано-

матеріалів.

Вивчення феромагнетизму на нанорівні – це провідна область сучасної фізики твердого тіла. Нанорозмірні частинки володіють унікальними електронними властивостями, мають високу твердість, активну поверхню, яка прискорює багато фізико-хімічних процесів. Одним з перспективних способів отримання багатокомпонентних матеріалів, що містять феро- і феримагнітні наноструктури, є золь-гель метод, який реалізується шляхом гідролізу та наступної поліконденсації відповідних прекурсорів у водному середовищі [12]. Суттєвою перевагою золь-гель технології є можливість досягнення високої однорідності матеріалів. Всі вихідні речовини знаходяться в рідкій фазі, їх змішування реалізується на молекулярному рівні, завдяки чому і досягається високий ступінь однорідності. Таким чином, можна забезпечити високу якість матеріалів за чистотою, складом та однорідністю структури і створити високорозвинену поверхню газочутливого шару.

Тому робота присвячена синтезу порошоків феритів складу $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, дослідженню їх структури та вивченню сорбційних характеристик.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Порошки феритів системи $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, де $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ і 0.5 були синтезовані за допомогою методу золь-гель за участі автогоріння (ЗГА). Для синтезу були використані такі хімічні реагенти: гексагідрат нітрату нікелю ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), наонагідрат нітрату хрому ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), наонагідрат нітрату заліза ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), лимонна кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) і дистильована вода. Для забезпечення високої швид-

* bushkovavira@gmail.com

кості 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 pH розчину було доведено до 7. Тоді за температури 403 К розчин висушувався протягом 18 год. Після цього, внаслідок проходження процесу автогоріння сухого гелю, було отримано порошки феритів.

Фазовий склад контролювався за допомогою X-променевого аналізу, який проводився за допомогою дифрактометра ДРОН-3 з використанням $Cu(K\alpha)$ -випромінювання в діапазоні кутів сканування $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ з кроком 0.05° .

Питома площа поверхні є мірою сили взаємодії твердого тіла з навколишнім середовищем. Такі характеристики матеріалів як каталітична активність, сорбційна здатність, електростатичні властивості порошоків, світлорозсіювання, здатність до агломерації, здатність утримувати вологу і безліч інших властивостей сильно пов'язані зі значенням питомої площі поверхні. Тому визначення питомої поверхні є одним з найпоширеніших методів дослідження показників дисперсності наноматеріалів [13]. Зазвичай розділяють зовнішню та внутрішню питому поверхню. Таке розділення в певній мірі умовне, проте під зовнішньою зазвичай розуміють загальну поверхню всіх частинок з врахуванням їх шорсткості, під внутрішньою – загальну поверхню всіх глибоких тріщин і пор. Загальна ж поверхня дорівнює сумі зовнішньої та внутрішньої питомої площі поверхонь.

Визначення структурно-адсорбційних характеристик нікель-хромових порошоків проведено шляхом аналізу ізотерм сорбції азоту за температури 77 К на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Питома площа загальної поверхні S_{Σ} порошоків була розрахована з використанням багато точкового методу Брунауера-Еммета-Теллера при лінійному графіку залежності $1/[W(P_0/P) - 1]$ від P/P_0 в області ізотерми адсорбції, обмеженої діапазоном $P/P_0 = 0.05 - 0.35$. Для характеристики пористої структури феритових порошоків обчислено об'єм пор V_{Σ} за обсягом адсорбованого азоту при $P/P_0 > 0.995$. З використанням t – методу розраховано об'єм мікропор V_{micro} , питому площу зовнішньої поверхні S_{ext} та питому площу поверхні мікропор S_{micro} порошоків феритів. Розподіл пор за розмірами встановлено за методом Баррета-Джойнера-Халенди за ізотермою десорбції.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 наведено X-променеві дифрактограми порошоків нікель-хромових феритів, отриманих після проходження процесу автогоріння. Згідно проведеного аналізу піки вказують на наявність кубічної структури шпінелі просторової групи $Fd3m$. Так, наприклад, для порошку нікелевого фериту на X-променевих дифрактограмах присутні піки на кутах 9.15° , 15.14° , 17.86° , 18.66° , 21.71° , 26.95° , 28.69° , 31.55° від кристаліграфічних площин (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) та (440) відповідно. Відмітимо, що зі збільшенням концен-

трації йонів Cr^{3+} в системі $NiCr_xFe_{2-x}O_4$ спостерігається незначний зсув Бреґгових піків вправо, що вказує на зменшення параметра ґратки a .

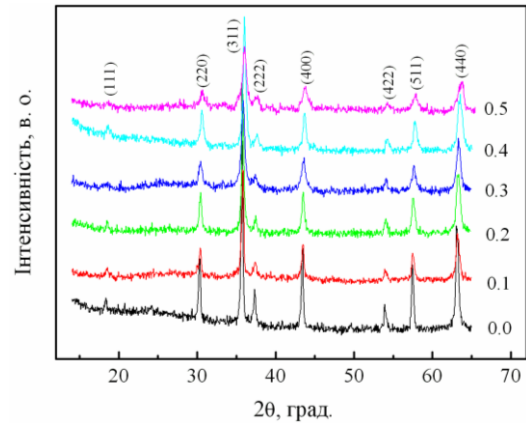


Рис. 1 – Дифрактограми нікель-хромових порошоків

Відомо [14], що елементарна комірка ідеальної шпінелі представляє собою куб з ребром $a \approx 0,85$ нм. У загальному елементарна комірка складається з 8 молекул, тобто 32 йонів кисню, 16 йонів заліза і 8 йонів двохвалентних металів. Кулонівські сили притягання між катіонами і аніонами та сили відштовхування між йонами з однаковим знаком електричного заряду зумовлюють визначений порядок в їх розташуванні, що залежить від співвідношення між кількістю йонів різного типу, їх розмірів і характеру атомної взаємодії. Саме тому кристалічна структура ферошпінелей складається з двох типів порожнин: тетраедричних та октаедричних, які утворюються відповідно з чотирьох та шести йонів кисню. Тетраедричні порожнини прийнято називати положенням $8a$ або нееквівалентною A – підґраткою, октаедричні – положенням $16d$ або B – підґраткою. З врахуванням цього в елементарній кубічній ґратці міститься 64 тетраедричних і 32 октаедричних порожнин, з яких тільки 8 тетраедричних та 16 октаедричних заняті йонами металу, тому існує реальна можливість для різних відхилень від ідеальної структури шпінелі.

Значення параметра ґратки для різних кристаліграфічних площин розраховано за формулою:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (1)$$

де λ – довжина хвилі X-променевого випромінювання, θ – кути, на яких спостерігались піки, h , k , l – індекси Міллера. Точне значення експериментальної величини параметра ґратки a_{exp} для кожного складу фериту визначено за методом Нельсона-Райлі [15]:

$$F(\theta) = \frac{1}{2} \left[\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right] \quad (2)$$

за допомогою екстраполяції прямої до $F(\theta) = 0$ або $\theta = 90^\circ$.

Елементарну комірку можна розбити на 8 октантів так, що розташування йонів буде однаковим у двох

сусідніх октантах, розділених ребром та різним у октантах, розділених гранню. Проміжки між йонами кисню в октантах є дуже малі: радіус сфери, яку можна вписати в тетраедричний проміжок неспотвореної кисневої підґратки становить близько 0.227 від радіуса йона кисню, а в октаедричний – 0.418.

Для отримання більш докладної інформації про поведінку параметра ґратки розраховано його теоретичне значення a_{th} , використовуючи наступне рівняння [16]:

$$a_{th} = \frac{8}{3\sqrt{3}} \left[(r_A + r_O) + \sqrt{3}(r_B + r_O) \right] \quad (3)$$

де r_O – радіус йона кисню (0.132 нм) [17], r_A і r_B – йонні радіуси тетраедричної (A) і октаедричної (B) підґраток шпінелі.

Відомо, що існує кореляція між йонними радіусами обох A і B підґраток та параметром a . Разом з цим значення r_A і r_B залежать від розподілу катіонів за підґратками шпінелі. Враховуючи тенденцію йонів Cr^{3+} займати октапозиції [18], для розрахунку r_A і r_B пропонується наступний розподіл катіонів в системі $NiCr_xFe_{2-x}O_4$ [19]:

$$(Fe^{3+}) [Ni^{2+}Cr_x^{3+}Fe_{1-x}^{3+}]O_4^{2-} \quad (4)$$

Відповідно до розподілу катіонів в Ni-Cr феритах теоретичні йонні радіуси r_A і r_B розраховано з використанням наступних співвідношень:

$$r_A = r(Fe^{3+}), \quad (5)$$

$$r_B = \frac{1}{2} \cdot [r(Ni^{2+}) + x \cdot r(Cr^{3+}) + (1-x) \cdot r(Fe^{3+})] \quad (6)$$

де $r(Ni^{2+})$, $r(Cr^{3+})$, $r(Fe^{3+})$ – радіуси відповідних йонів, що залежать від координаційного числа. Відомо [20], що в структурі шпінелі для двохвалентних йонів металів координаційне число $k = 4$, а для трьохвалентних – 6. Згідно роботи [21] за Гольдшмідтом $r(Ni^{2+}) = 0.069$ нм, $r(Cr^{3+}) = 0.063$ нм, $r(Fe^{3+}) = 0.0645$ нм.

Таблиця 1 – Параметри елементарної ґратки структури феритів системи $NiCr_xFe_{2-x}O_4$

Склад, x	u_{exp}	d_{AL} , нм	d_{BL} , нм	d_{AE} , нм	d_{BE} , нм	d_{BEU} , нм	L_{AA} , нм	L_{BB} , нм	L_{AB} , нм
0.0	0,3863	0,1970	0,1996	0,3217	0,2682	0,2956	0,3613	0,2950	0,3459
0.1	0,3864	0,1970	0,1993	0,3217	0,2678	0,2954	0,3610	0,2948	0,3456
0.2	0,3865	0,1970	0,1991	0,3217	0,2673	0,2951	0,3607	0,2945	0,3454
0.3	0,3867	0,1970	0,1989	0,3217	0,2668	0,2949	0,3604	0,2943	0,3451
0.4	0,3868	0,1970	0,1986	0,3217	0,2663	0,2947	0,3601	0,2940	0,3448
0.5	0,3869	0,1970	0,1982	0,3217	0,2656	0,2943	0,3597	0,2937	0,3444

Залежність теоретичної та експериментальної величин параметра ґратки наведено на рис. 2, де показано, що параметр ґратки зменшується зі збільшенням вмісту Cr^{3+} в досліджуваній системі. Подібну поведінку параметра a вже спостерігали автори роботи [22] для системи $NiCr_xFe_{2-x}O_4$ феритів, отриманих керамічним методом за температури 1623 К протягом 12 год. Така зміна розміру елементарної комірки пов'язана з меншим йонним радіусом Cr^{3+} в порівнянні з Fe^{3+} . Зауважимо, що в роботі [23] для фериту нікелю, синтезованого за допомогою спікан-

ня відповідних оксидів металів за $T = 1223$ К протягом 3 год, автори зафіксували значення параметра $a = 0.8339$ нм, що є близьким до отриманої нами його величини, яка становить 0.8343 нм.

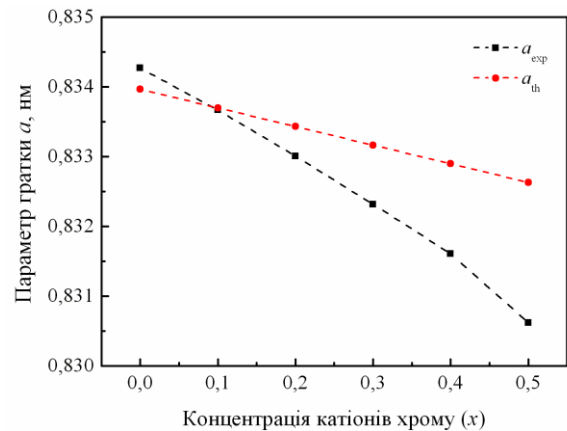


Рис. 2 – Залежність параметра ґратки Ni-Cr порошків від вмісту йонів Cr^{3+}

Таким чином, теоретичні та експериментальні значення параметрів ґраток при $x < 3$ узгоджуються між собою, що підтверджує запропоновану модель катіонного розподілу в Ni-Cr порошках феритів. Для $x \geq 3$ спостерігається відхилення параметра ґратки a_{exp} від a_{th} , яке збільшується з ростом x і для складу $NiCr_{0.5}Fe_{1.5}O_4$ становить 0.002 нм. Таке відхилення зумовлене кристалічними дефектами ґратки, які пов'язані з особливостями ЗГА-синтезу.

Для випадку ідеальної шпінелі кисневий параметр u , що характеризує розташування йонів кисню в кристалічній ґратці, дорівнює 0.375. Однак, у реальних феритах кристалічна ґратка є злегка деформованою внаслідок дії різних чинників, до яких слід віднести розміри йонів заміщення та силу взаємодії між ними. Так, наприклад, у цинкового і залізного феритів $u > 0.375$, тобто йони кисню зміщуються від ідеального розташування у напрямку (111), внаслідок чого відстані між А-вузлами збільшуються, а

між В-вузлами – скорочуються [17]. Отже, параметр кисню залежить від хімічного складу феритів, а також від способу їх отримання.

Аніонний параметр для системи $NiCr_xFe_{2-x}O_4$ визначено за допомогою співвідношення [24]:

$$u = \frac{1}{\sqrt{3}a} \cdot (r_A + r_B) + \frac{1}{4} \quad (7)$$

і представлено в таблиці 1. Відомо [25], що для фериту нікелю параметр $u = 0.3811$ в той час, як для

ЗГА-порошку NiFe_2O_4 кисневий параметр становить 0.3863. Зі збільшенням концентрації йонів Cr^{3+} в складі феритів зафіксовано зростання параметра u . Це вказує на те, що аніони кисню можуть зміщуватися у бік зменшення розміру октаедричної підґратки. Іншими словами, йони Cr^{3+} витісняють йони Fe^{3+} з B підґратки. Більше того, в октаедричних вузлах з ростом x може збільшуватися кількість вакансій, що збігається з вищенаведеними дослідженнями структури Ni-Cr порошоків феритів і робить обґрунтованими наші припущення.

З використанням експериментальних значень постійної ґратки та параметра кисню для досліджуваної системи феритів за формулами [26, 27] розраховано наступні міжйонні відстані: d_{AL} і d_{BL} – катіон-аніонні відстані в A та B положеннях, d_{AE} і d_{BE} – відстані $\text{Me}^{2+}-\text{O}^{2-}$ між найближчими йонами у сусідніх A та B октантах відповідно, які розділені між собою ребром, d_{BEU} – відстань між катіонами і аніонами, що знаходяться у сусідніх A та B окантах, що розділені гранню, L_{AA} , L_{BB} і L_{AB} – A - A , B - B і A - B відстані між центрами магнітних йонів відповідно. Результати розрахунків вищевказаних параметрів елементарної ґратки структури Ni-Cr феритів представлено в таблиці 1. Виявлено, що зі збільшенням вмісту хрому катіон-аніонна відстань у B підґратці зменшується, в той час як ця ж відстань у A підґратці залишається незмінною, що й призводить до зниження параметра a . Відмітимо, що також зменшуються відстані між магнітними йонами.

Що стосується катіонного розподілу за підґратками шпінелі, то X -променеві та теоретичні дослідження Вервея показали, що розподіл різних металічних йонів між A і B пустотами зумовлений, головним чином, кулонівською енергією, включаючи також енергію впорядкування всередині кожної підґратки та індивідуальною схильністю визначених йонів до чотирьох- чи шестикратної координації. Ймовірність того чи іншого йона зайняти один із вказаних проміжків залежить від розміру та конфігурації його електронної оболонки.

Оскільки хімічні зв'язки в складних оксидах можна в основному розглядати як йонні зв'язки, то, згідно розрахунків Маделунга, йони з більшим радіусом і низькою валентністю (Ag^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+}), а також невеликі йони з високою валентністю (Ge^{4+}) прагнуть зайняти A позиції. На противагу цьому, великі йони з високою валентністю, такі як Ti^{4+} , Sn^{4+} , та малі йони з низькою валентністю вибирають B позиції. Однак, йони Co^{2+} і Zn^{2+} , які мають практично однакові радіуси йонів, надають перевагу B і A положенням відповідно. Однією з причин, яка зумовлює таку відмінну поведінку у відношенні розподілу катіонів, є вплив розташування електронів у йоні. Тому, йони (Mg^{2+} , Al^{3+} , Li^{+}), що мають електронну оболонку типу електронної оболонки атомів інертних газів, та йони (Mn^{2+} , Fe^{3+}) з незаповненою $3d$ оболонкою можуть появлятися як в A , так і у B положеннях. Ті йони, які мають заповнену d оболонку, в більшості випадків прагнуть до A позицій. У деяких йонів тенденція до займання октапозицій є дуже сильною, до них і належать йони Ni^{2+} і Cr^{3+} . Це пояснюється впливом енергії електронного

зв'язку в кристалічному полі.

Розподіл катіонів за підґратками шпінелі визначено на основі X -променевих дифрактограм за вузлами кристалічної ґратки, використовуючи залежність інтегральних інтенсивностей дифракційних ліній від положення атомів у елементарній комірці та їх атомного номера. Експериментально отримані структурні формули для кожного з досліджуваних порошоків феритів приведено в таблиці 2.

Таблиця 2 – Розподіл катіонів у нікель-хромових феритах

Ступінь заміщення, x	Катіонний розподіл за підґратками шпінелі
0.0	(Fe)[NiFe ₂]O ₄
0.1	(Fe)[NiCr _{0,1} Fe _{1,9}]O ₄
0.2	(Fe)[NiCr _{0,2} Fe _{1,8}]O ₄
0.3	(Fe)[NiCr _{0,3} Fe _{1,7}]O ₄
0.4	(Fe)[NiCr _{0,4} Fe _{1,6}]O ₄
0.5	(Fe)[NiCr _{0,5} Fe _{1,5}]O ₄

X -променева густина d_x , величина якої зростає зі збільшенням концентрації йонів хрому, була визначена за формулою [28]:

$$d_x = \frac{ZM}{N_A a^3}, \quad (8)$$

де Z – число молекул в елементарній ґратці ($Z = 8$), M – молярна маса порошоків феритів $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, N_A – число Авогадро.

Середні розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) порошоків Ni-Cr феритів встановлено за розширенням дифракційних піків з використанням формули Шеррера:

$$\langle D \rangle = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (9)$$

де β – ефективна півширина піку дифракції X -променів з довжиною хвилі λ на кути θ . Результат розрахунків показав, що середній розмір ОКР знаходиться в діапазоні 23-43 нм.

Для більш глибокого теоретичного розуміння структури речовин та суті багатьох природних і технологічних процесів проведено дослідження сорбційних характеристик отриманих порошоків. На рис. 3 наведено ізотерму сорбції азоту для порошку складу $\text{NiCr}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$. S-подібна форма кривих, яка притаманна всім порошкам, вказує на те, що під впливом зовнішніх факторів процес адсорбції проходить з утворенням полімолекулярного адсорбційного шару [29]. Такі ізотерми адсорбції азоту відносяться до ізотерм II типу.

Для порошоків нікель-хромових феритів спостерігається гістерезис типу H4 згідно класифікації IUPAC [30]. Капілярно-конденсаційний гістерезис спостерігається в інтервалі $P/P_0 = 0.42 - 0.99$, що свідчить про наявність мезопор у структурі порошоків. Згідно із загальною класифікацією пор за розміром їх діаметрів до мікропор належать пори із середнім діаметром < 2 нм, до мезопор – пори з діаметром 2 – 50 нм, а до макропор – $d > 50$ нм. Крива розподілу пор за розмірами (рис. 4) підтверджує перевагу мезопор з ефективним діаметром

3.9 нм. Наявність різного роду пор на поверхні твердих тіл впливає не тільки на адсорбційні, а й на дифузійні, механічні, капілярні та інші їх властивості. Мікропори відіграють роль так званих молекулярних сит у твердих тілах.

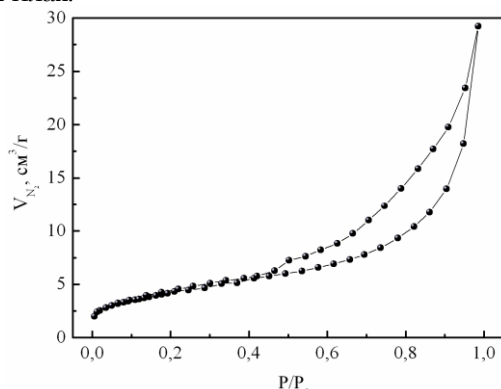


Рис. 3 – Ізотерма адсорбції-десорбції азоту (77 К) порошку $\text{NiCr}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$

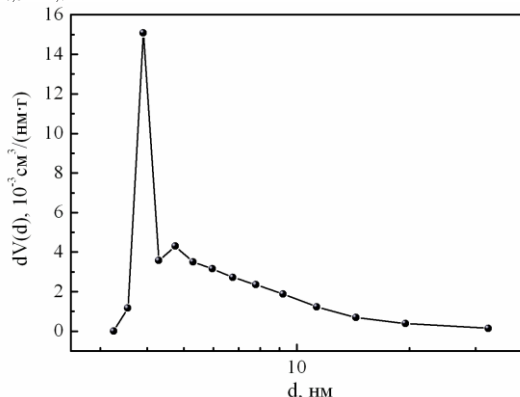


Рис. 4 – Розподіл розміру пор за об'ємом порошку $\text{NiCr}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$

На рис. 5 наведено залежність об'єму пор від їх діаметра для порошку з $x = 0,3$. Варто відмітити, що для вказаного порошку загальний об'єм пор V_{Σ} дорівнює $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$, причому об'єм мікропор V_{micro} становить всього лише $5,1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}$.

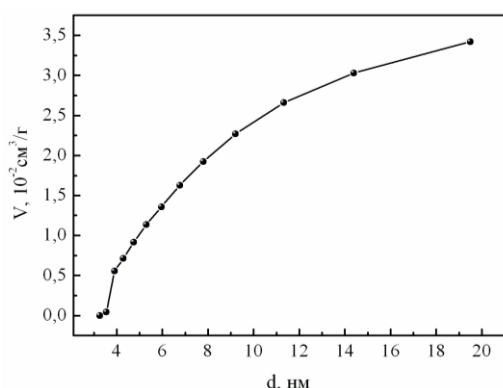


Рис. 5 – Залежність об'єму пор від їх діаметра

За експериментально отриманими ізотермами адсорбції азоту розраховано значення питомої площі загальної поверхні S_{Σ} нікель-хромових феритів. За умови, що порошинки феритів мають сферичну форму, оцінено середній розмір кристалітів за формулою:

$$d_{\text{ВЕТ}} = \frac{6 \cdot 10^3}{\rho S_{\Sigma}}, \quad (10)$$

де ρ – X -променева густина в $\text{г}/\text{см}^3$, S_{Σ} в $\text{м}^2/\text{г}$, а $d_{\text{ВЕТ}}$ в нм. Залежність площі питомої поверхні та інших структурних параметрів порошків феритів представлено в таблиці 3. Найвищу питому площу поверхні $17,1 \text{ м}^2/\text{г}$ має порошок $\text{NiCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$, так як його частинки мають найменші розміри.

Таблиця 3 – Залежність ОКР $\langle D \rangle$, X -променевої густини d_x , питомої площі поверхні S_{Σ} та розміру агломератів $d_{\text{ВЕТ}}$ порошків від x

Склад, x	$\langle D \rangle$, нм	d_x , $\text{г}/\text{см}^3$	S_{Σ} , $\text{м}^2/\text{г}$	$d_{\text{ВЕТ}}$, нм
0.0	43	5,360	7,2	155
0.1	35	5,363	9,0	124
0.2	32	5,367	8,7	128
0.3	26	5,372	14,7	76
0.4	29	5,376	12,3	91
0.5	23	5,387	17,1	65

Судячи з табличних даних для порошку $\text{NiCr}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$ S_{Σ} дорівнює $14,7 \text{ м}^2/\text{г}$. Врахувавши, що для цього ж складу величина питомої площі зовнішньої поверхні $S_{\text{ext}} = 13,8 \text{ м}^2/\text{г}$ і значення питомої площі мікропор S_{micro} становить $0,099 \text{ м}^2/\text{г}$, встановлено питому площу мезопор S_{meso} , яка складає 89 % від питомої площі всіх пор. Що ж стосується безпосередньо питомої площі пор, то вона займає близько 6 % від S_{Σ} . Слід відзначити, що аналогічна тенденція спостерігається для всіх досліджуваних порошків феритів. З урахуванням вищенаведеного для порошку $\text{NiCr}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$ $d_{\text{ВЕТ}}$ становить 81 нм.

Порівнюючи середні розміри частинок, розраховані за формулою Шеррера та оцінені за формулою (18), можна стверджувати, що феритові порошки утворюють агломерати.

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, методом ЗГА синтезовано порошки нікель-хромових феритів. X -променевий аналіз підтвердив формування однофазної шпінельної структури. Як теоретичне значення параметра кристалічної ґратки a_{th} , так і експериментально встановлена його величина a_{exp} зменшуються при збільшенні концентрації йонів Cr^{3+} в складі порошків, що зумовлено меншим радіусом йонів хрому.

Розподіл катіонів за підґратками шпінелі вказує на те, що йони Ni^{2+} та Cr^{3+} займають виключно B положення. Підтвердженням цього є зменшення міжйонних відстаней в B підґратці зі збільшенням вмісту хрому. Середній розмір ОКР порошків феритів знаходиться в діапазоні 23 – 43 нм, в той час як X -променева густина d_x лінійно зростає.

Виявлено, що ЗГА-порошки в основному містять мезопори, хоча в невеликій кількості (близько 1 %) присутні й мікропори. Експериментально встановлена величина питомої площі загальної поверхні S_{Σ} знаходиться в інтервалі $7,2 - 17,1 \text{ м}^2/\text{г}$, близько 6 % якої займають пори. Встановлено, що порошки агломеровані, причому середні розміри агломератів знаходяться в межах 65 – 155 нм.

Structure and Sorption Characteristics of $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ Ferrite PowdersV.S. Bushkova¹, I.P. Yaremiy¹, R.P. Lisovskiy², B.V. Karpyk¹¹ *Vasyl Stefanyk Pre-Carpathian National University, 57, Shevchenko Str., 76025 Ivano-Frankivsk, Ukraine*² *G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 36, Academician Vernadsky Boulevard, 03142 Kyiv, Ukraine*

Powders of nickel-chromium ferrites were prepared by sol-gel technology with participation of auto-combustion. X-ray analysis showed the presence of only one phase, which corresponded to the cubic structure of spinel space group $Fd\bar{3}m$. Cation distribution on tetrahedral and octahedral sites showed that the powder Ni-Cr ferrite belong to the inverse spinels. Distances between ions of elementary lattice of spinel structure were calculated. The average size of coherent scattering regions of powders was found to be in the range of 23 to 43 nm. It was found that the X-ray density d_x and anionic parameter u increase, but the lattice parameter a decreases linearly with increasing content of Cr^{3+} ions. The specific surface area S_{Σ} of investigated powders is in the range 7.2 – 17.1 m^2/g . In nickel-chromium ferrite powders present meso- and micropores, and mesopores with effective diameter of 3.9 nm are dominated.

Keywords: Ferrite, Sol-gel technology, Lattice parameter, Cation distribution, Specific surface area.

Структура и сорбционные характеристики порошков ферритов $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ В.С. Бушкова¹, И.П. Яремий¹, Р.П. Лисовский², Б.В. Карпик¹¹ *ГВНЗ «Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаника», ул. Шевченко, 57, 76025 Ивано-Франковск, Украина*² *Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, ул. акад. Вернадского, 36, 03680 Киев, Украина*

Порошки никель-хромовых ферритов были получены методом золь-гель с участием автогорения. X-лучевой анализ показал присутствие только одной фазы, которая соответствует кубической структуре шпинели пространственной группы $Fd\bar{3}m$. Катионное распределение по тетра- и октаподраткам показал, что порошки Ni-Cr ферритов относятся к группе обращенных шпинелей. Рассчитано междоузельные расстояния элементарной решетки структуры шпинели. Выявлено, что средний размер областей когерентного рассеяния полученных порошков находится в пределах 23 – 43 нм. Установлено, что X-лучевая плотность d_x и анионный параметр u растут, в то время как параметр решетки a линейно убывает с увеличением концентрации ионов Cr^{3+} . Удельная площадь поверхности S_{Σ} исследуемых порошков находится в интервале 7.2 – 17.1 $\text{м}^2/\text{г}$. В порошках никель-хромовых ферритов присутствуют как мезо-, так и микропоры, причем по количеству преобладают мезопоры с эффективным диаметром 3.9 нм.

Ключевые слова: Феррит, Золь-гель технология, Параметр решетки, Катионное распределение, Удельная площадь поверхности.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. C. Hou, H. Yu, Q. Zhang, Y. Li, H. Wang, *J. Alloy. Compounds* **491**, 431 (2010).
2. L.B. Kong, Z.W. Li, G.Q. Lin, Y.B. Gan, *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 2104 (2007).
3. M. Koledintseva, J. Drewniak, Y. Zhang, J. Lenn, M. Thoms, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 730 (2009).
4. N. Kasapoglu, B. Birsoz, A. Baykal, *Cent. Eur. J. Chem.* **5**, 570 (2007).
5. S.W. Cao, Y.J. Zhu, G.F. Cheng, *J. Hazard. Mater.* **171**, 431 (2009).
6. Q. Song, Z.J. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **110**, 11205 (2006).
7. M.A. Khan, M. Islam, M.A. Iqbal, M. Ahmad, M.F. Din, G. Murtaza, I. Ahmad, M.F. Warsi, *J. Ceram. Int.* **40**, 3571 (2014).
8. M.A. Gabal, S. Kosa, T.S. Almutairi, *J. Magn. Magn. Mater.* **356**, 37 (2014).
9. R.K. Sharma, O. Suwalka, N. Lakshmi, K. Venugopalan, A. Banerjee, P.A. Joy, *Mater. Lett.* **59**, 3402 (2005).
10. M. Vadive, R. Ramesh Babu, K. Sethuraman, K. Ramamurthi, M. Arivanandhan, *J. Magn. Magn. Mater.* **362**, 122 (2014).
11. M. Patange, S.E. Shirsath, S.S. Jadhav, K.S. Lohar, D.R. Mane, K.M. Jadhav, *Mater. Lett.* **64**, 722 (2010).
12. V.S. Bushkova, *J. Nano-Electron. Phys.* **7**, 03021 (2015).
13. В.А. Литвин, *Наноструктурні системи і матеріали* (Черкаси: Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького: 2014) (V.A. Lytvyn, *Nanostrukturni systemy i materialy* (Cherkasy: Vyd. vid. ChNU imeni Bohdana Khmelnytskyko: 2014)).
14. В.А. Бокков, *Физика магнитных материалов* (Санкт-Петербург: Невский диалект: 2002) (V.A. Bokov, *Fizika magnitnykh materialov* (Sankt-Peterburg: Nevskiy dialekt: 2002)).
15. M. Kazi Haniy, S. Choudhury, M. Abdul Hakim, *Inter-*

- national Nano Letters* **3**, 42 (2013).
16. A.A. Sattar, *Egypt. J. Sol.* **27**, 99 (2004).
 17. Ю. Ситидзе, Х. Сато, *Ферриты* (Москва: Мир: 1960) (Yu. Sitidze, Kh. Sato, *Ferrity* (Moskva: Mir: 1960)).
 18. K. Maaz, W. Khalid, A. Mumtaz, S.K. Hasanain, J. Liu, J.L. Duan, *Physica E* **41**, 593 (2009).
 19. A.M. Gismelseed, A.A. Yousif, *Physica B* **370**, 215 (2005).
 20. Z.Z. Zyman, *Osnovi strukturnoyi kristalografii* (Kharkiv, KhNU imeni V.N. Karazina: 2008).
 21. A.M. El-Sayed, *Ceram. Int.* **28**, 651 (2002).
 22. S.H. Lee, S.J. Yoon, G.J. Lee, H.S. Kim, C.H. Yo, K. Ahn, D.H. Lee, K.H. Kim, *Mater. Chem. Phys.* **61**, 147 (1999).
 23. S.E. Ziemniak, A.R. Gaddipati, P.C. Sander, *J. Phys. Chem. Sol.* **66**, 1112 (2005).
 24. M.A. Ahmed, E. Ateia, L.M. Salah, A.A. El-Gamal, *Mater. Chem. Phys.* **92**, 310 (2005).
 25. E.H. El-Ghazzawy, S.N. Alamri, *Bull. Mater. Sci.* **38**, 915 (2015).
 26. A.K. Singh, T.C. Goel, R.G. Mendiratta, O.P. Thakur, C. Prakash, *J. Appl. Phys.* **91**, 6626 (2002).
 27. M.A. Gabal, M.A. Ahmed, *J. Mater. Sci.* **40**, 387 (2005).
 28. T.J. Shindea, A.B. Gadkari, P.N. Vasambekar, *Mater. Chem. Phys.* **114** No 2, 505 (2008).
 29. H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, *Activated carbon* (Amsterdam: Elsevier: 2006).
 30. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **57**, 603 (1985).