

## Структура гранул магнитных нанопорошков никель-цинкового феррита, полученных криохимическим методом

М.Ф. Буланый, В.Ю. Воровский, А.В. Коваленко

*Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара,  
пр. Гагарина, 72, 49010 Днепр, Украина*

(Получено – 28.02.2017, в редакционной форме – 12.04.2017, опубликовано online – 30.06.2017)

В работе исследована морфология поверхности и химический состав сухих гранул, из которых были получены нанокристаллы феррита  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Также исследованы магнитные свойства и кристаллическая структура нанокристаллов феррита  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , полученных криохимическим методом при различных температурах с использованием гранул разных размеров. Установлено, что температура  $T = 850^\circ\text{C}$  и размер сухих гранул диаметром 20 – 100 мкм являются оптимальными для получения нанокристаллов феррита с лучшими магнитными характеристиками.

**Ключевые слова:** Нанокристаллы феррита  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , Криохимический метод синтеза, Магнитные свойства, Морфология поверхности сухих гранул, Химический состав гранул, Рентгенодифракционный анализ.

DOI: [10.21272/jnep.9\(3\).03036](https://doi.org/10.21272/jnep.9(3).03036)

PACS numbers: 75.50.Gg, 75.75.+a, 75.50.Cc

Разработка и внедрение криохимического метода синтеза магнитных порошков дала возможность получать ферритовые материалы и изделия из них высокой химической и гранулометрической однородностью, обеспечить улучшение их электромагнитных и механических характеристик [1]. Дальнейшее развитие этой технологии позволило синтезировать магнитные нанопорошки (МНП), которые широко используются при создании элементов сверхплотной магнитной записи, химических катализаторов, микроволновых магнитных экранов и других функциональных материалов. Кроме того, у магнитных наноматериалов был обнаружен ряд необычных свойств: гигантское магнитосопротивление, аномально большой магнитокалорический эффект и др. [2]. Важным направлением криохимической технологии является создание биосовместимых МНП, предназначенных для использования в медико-биологических исследованиях. Так авторами [3] был предложен и разработан новый криохимический метод синтеза биосовместимых МНП, которые эффективно применяются для повышения контрастности магниторезонансных снимков, а также в качестве источников тепла при гипертермической обработке. Особенно важным направлением практического использования МНП в медицине является применение их в качестве магнитных курьеров для адресной доставки лекарственных средств в организме.

Криохимический метод синтеза МНП состоит из следующих этапов. На первомготавливается раствор исходных компонентов. На втором осуществляется распыление и замораживание раствора в криогранулах. Этот этап является наиболее ответственным во всем технологическом цикле, так как с повышением скорости замораживания уменьшается размер, образующихся структурных элементов твердой фазы, а равномерность распределения химических компонентов в объеме гранулы возрастает. Третий этап – удаление из замороженных криогранул кристаллов водного или другого растворителя

путем сублимации. На этом этапе получаемый продукт представляет собой сферическое, капиллярно-пористое тело, образованное кристаллитами растворенных веществ. При механическом воздействии на продукт образуется ультрадисперсный порошок, размер частиц которого по порядку величины равен характерному размеру кристаллитов растворенных веществ, сформировавшихся на стадии замораживания. Полученный на данном этапе порошок еще не обладает магнитными свойствами. Четвертый этап – термический отжиг, при котором из стехиометрической смеси сухих компонентов формируется магнитная кристаллическая фаза МНП.

Проблема создания ферритов с высокими магнитными свойствами связана как с получением высокодисперсных исходных материалов, так и с достижением высокой однородности их структуры и химического состава [4]. Криохимический метод получения МНП, в основном, решает эти проблемы. Однако, установленная в работе [5] структурная неоднородность вещества в пределах одной сухой гранулы, показывает, что качество продукта может быть ухудшено за счет увеличения в нем доли крупнозернистой фазы, принадлежащей центральной области гранул. Поэтому, исследование структуры поверхности сухих гранул является актуальным, так как позволяет определить оптимальные условия криохимического синтеза, при которых в максимальном объеме гранулы формируется ультрадисперсная, мелкокристаллическая фаза.

В данной работе представлены результаты исследования зависимости морфологической структуры и химической однородности сухих гранул от размера распыленных капель и влияние температуры отжига сухих компонентов на магнитные свойства полученных МНП.

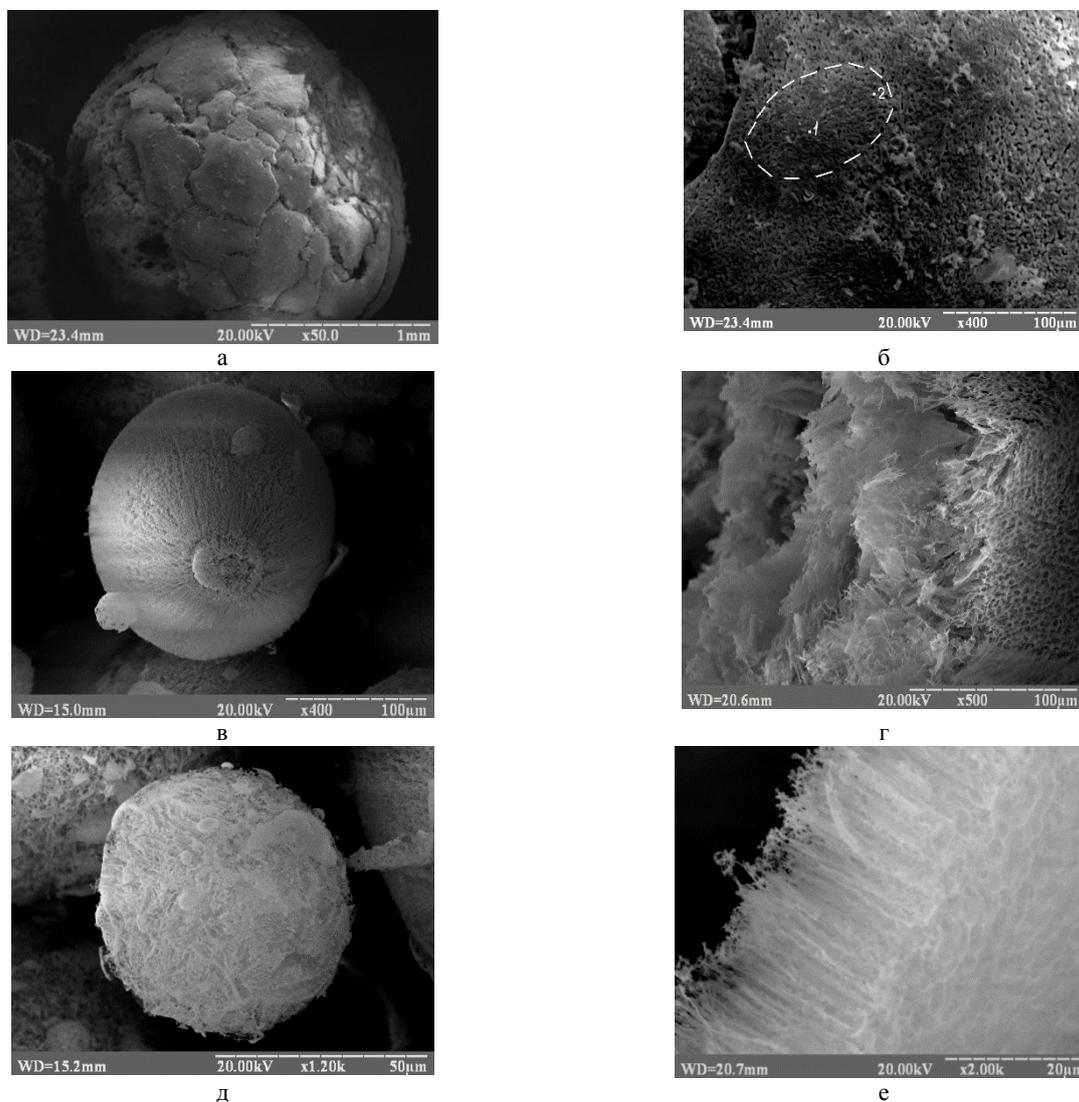
Синтез порошков никель-цинкового феррита состава  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  был проведен криохимическим методом при замораживании распыленных капель в жидком азоте. Исходный солевой раствор создавался

путем растворения стехиометрического количества сульфатов никеля ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), цинка ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) и соли Мора ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) в дистиллированной воде. Кислотность раствора устанавливалась при значении  $pH = 2,5$ . Диаметр замороженных капель регулировался размером выходного отверстия используемых нами форсунок. Так же применялся метод капельного замораживания при котором замораживались отдельные капли раствора в жидком азоте. Таким образом нами были получены три партии криогранул: большие, средние и мелкие диаметром  $1,0 \div 2,0$  мм,  $100 \div 300$  мкм и  $20 \div 100$  мкм соответственно.

Сушка полученных криогранул производилась на сублимационной установке, которая позволяет выполнять технологический процесс в широком диапазоне температур (от  $T = -80$  °С до  $T = +80$  °С) при вакууме до 10 Па и температуре десублиматора  $T = -196$  °С. Сушка образцов осуществлялась в авто-

матическом режиме с регистрацией технологических параметров процесса на ПК. Длительность сушки составляла 16 – 18 ч. Изучение микроструктуры поверхности и химического состава гранул проводился на растровом электронном микроскопе РЕММА-102-02. Рентгенодифракционный анализ (РДА) выполнялся на дифрактометре ДРОН-2 при излучении  $\text{Cu } K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,5417$  Å). Измерения магнитных характеристик образцов, полученных после отжига сухих гранул, выполнялись на вибромагнетометре LDJ 9300.

Микроструктурные исследования показали, что гранулы большого размера, полученные замораживанием отдельных капель, имеют неоднородную структуру. Они состоят из ядра, образованного из крупных кристаллов трехмерных дендритов, и тонкой оболочки, образованной из мелких кристаллов двухмерных, поверхностных дендритов. Эти дендриты не образуют цельную оболочку, а расположены на поверхности гранулы отдельными островками.



**Рис. 1** – Внешний вид гранул после сушки: большая гранула (а), фрагмент ее наружной оболочки - пунктирной линией выделены границы одного из поверхностных дендритов, в точках 1 и 2 которого был проведен химический анализ (б); средняя по размеру гранула – стрелкой отмечена область касания капли с жидким азотом (в), вид разлома такой гранулы (г); мелкая гранула – стрелкой отмечена область вертикально ориентированных одномерных дендритов (д), слой таких дендритов (е)

Внешний вид гранулы и фрагмент ее наружной оболочки с поверхностными дендритами (один из них выделен пунктирной линией) приведены на рис. 1а и рис. 1б. Химический анализ, проведенный в центре поверхностного дендрита (точка 1) и на его периферии (точка 2), показал уменьшение концентрации компонентов целевого продукта (железа, никеля и цинка) на периферии. Так концентрации кислорода, серы, железа, никеля и цинка в точке 1 были равны 6,7 %, 35,8 %, 41,6 %, 7,5 % и 8,4 %, а в точке 2 эти значения составляли 22,5 %, 34,3 %, 29,1 %, 6,3 % и 7,8 % соответственно. Химический анализ, проведенный в центре ядра большой гранулы, показал, что процентное содержание кислорода, серы, железа, никеля и цинка было равно 19,52 %, 21,76 %, 37,84 %, 8,36 % и 12,52 % соответственно. Понижение концентрации основного компонента – железа в центре ядра (37,84 %), по сравнению с его концентрацией в центре поверхностного дендрита (41,6 %) объясняется тем, что при замораживании капли раствора трехмерные дендриты ядра большой гранулы формируются из обедненного раствора в последующие моменты времени, после образования ее оболочки. При этом, наличие оболочки создает более равновесные условия кристаллизации раствора и определяет морфологический тип кристаллов внутри гранулы.

Внешний вид гранулы среднего размера и вид ее разлома приведены на рис. 1в и рис. 1г. Эти гранулы также оказались структурно неоднородными, они состоят из цельной наружной оболочки, образованной одним пространственно ориентированным поверхностным дендритом и внутреннего ядра, состоящего из трехмерных дендритов, растущих в направлении теплового градиента от наружной поверхности к центру сферической гранулы. При замораживании капли кристаллы наружной оболочки начинают свой рост из точки контакта капли с жидким азотом (эта точка на рис. 1в отмечена стрелкой). Толщина такой оболочки не превышает 20 ÷ 30 мкм (рис. 1г). Химический анализ показал, что концентрации кислорода, серы, железа, никеля и цинка на поверхности гранулы и в ее центре были равны 10,92%, 27,13 %, 42,17 %, 8,56 %, 11,22 % и 11,75%, 28,41 %, 39,85 %, 8,86 %, 11,13% соответственно. Приведенные данные свидетельствуют о том, что в средней грануле компоненты целевого продукта распределены более

равномерно по сравнению с большой гранулой.

Только мелкие сферические гранулы представляют собой структурно и химически однородное капиллярно-пористое тело, состоящее из нитеобразных, одномерных кристаллов (рис. 1д). Наружная поверхность таких гранул содержит тонкий слой вертикально ориентированных одномерных дендритов, которые при механическом воздействии легко разрушаются. На остаток такого слоя указывает стрелка на рис. 1д, а их внешний вид приведен на рис. 1е. Толщина такого слоя равна 10 ÷ 20 мкм.

Учитывая морфологию этих дендритов, можно утверждать, что образующие их нитеобразные кристаллы являются наноразмерными.

Полученные результаты говорят о том, что при распылении исходных растворов никель-цинкового феррита с кислотностью  $pH = 2,5$  на мелкие капли из них, после замораживания жидким азотом и сушки, образуются гранулы с мелкодисперсной кристаллической структурой. Это происходит за счет интенсивного охлаждения раствора в капле и создания условий высокого концентрационного переохлаждения, при котором реализуется режим гомогенного зарождения кристаллов одновременно во всем объеме капли. При этом в максимальном объеме гранулы формируется мелкокристаллическая, химически однородная фаза. После сушки и удаления растворителя образованная структура сохраняется. Следует отметить, что создание мелкокристаллической фазы может привести к понижению температуры синтеза магнитной шпинели  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  и улучшению магнитных свойств никель-цинкового феррита. На примере синтеза МНП из мелких гранул это предположение было проверено. Для этого мелкие гранулы были отожжены при двух температурах  $T_1 = 650$  °С и  $T_2 = 850$  °С в течении 1 часа. Внешний вид гранулы после отжига при  $T_2 = 850$  °С приведен на рис. 2а. Из снимка можно сделать вывод о том, что сферическая форма гранул после отжига сохраняется. Наличие у гранулы характерного отверстия можно объяснить выбросом при отжиге из внутреннего объема гранулы паров серы – продукта термической реакции. Химический состав вещества на поверхности гранулы имеет следующие значения: кислород – 34,4 %, сера – 0,15 %, железо – 47,7 %, никель – 12,0 %,

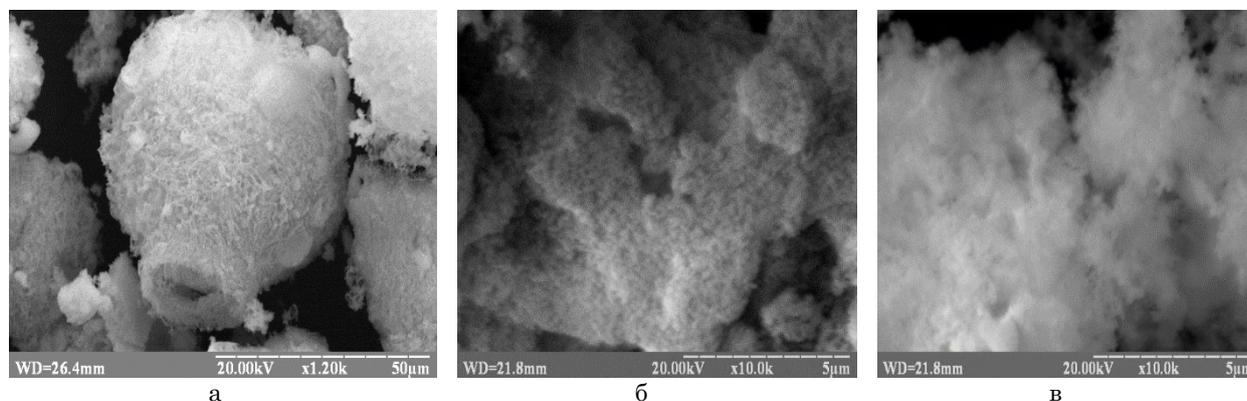


Рис. 2 – Внешний вид мелкой гранулы после отжига при температуре  $T = 850$  °С в течении 1 часа (а) и кристаллов МНП, полученных из больших (б) и мелких (в) гранул

цинк – 8,7 %. Эти концентрации, в основном, соответствуют стехиометрическим значениям концентраций компонентов никель-цинкового феррита  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ .

Из отожженных гранул путем измельчения были получены МНП, которые исследовались методами РФА и вибрационной магнитометрии.

Исследования показали, что температура отжига  $T_1 = 650^\circ C$  является недостаточной для синтеза однородных МНП потому, что в нем после отжига присутствует немагнитная фаза  $\alpha-Fe_2O_3$  (рис. 3а). Только отжиг при температуре  $T_2 = 850^\circ C$  приводит к формированию однородной фазы магнитной шпинели  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ . Таким образом показана возможность низкотемпературного синтеза никель-цинкового феррита при температуре значительно меньшей, чем в

обычном, керамическом методе, для которого температура синтеза равна  $T = 1200^\circ C$  [4].

Методом Дебая-Шеррера [6, 7] было установлено, что повышение температуры синтеза приводит к увеличению среднего размера кристаллов МНП (табл. 1). Так же эти исследования показали уменьшение размеров кристаллов МНП при повышении дисперсности распыления раствора, что объясняется особенностями процесса кристаллизации раствора в каплях различного диаметра при замораживании их в жидком азоте. Этот факт подтверждается анализом микрофотографий МНП, полученных из больших и мелких гранул (рис. 2б и рис. 2в). Из синтезированных при различных температурах порошков МНП были изготовлены образцы в виде таблеток диаметром 6мм и толщиной 1 мм. Кривые намагниченности этих образцов приведены на рис. 3б.

Таблица 1 – Средний размер кристаллов МНП

№ п/п	Температура синтеза, °C	Средний размер кристаллов МНП, полученных при различных температурах синтеза из различных по размерам гранул $d$ , нм		
		большие гранулы	средние гранулы	мелкие капли
1	650,0	72,0	55,0	36,0
2	850,0	95,0	71,0	65,0

Измерения показали, что удельная намагниченность в состоянии насыщения  $\sigma_s$  увеличилась при повышении температуры синтеза с  $19,5 \text{ Гс см}^3/\text{г}$  для  $T_1 = 650^\circ C$  до  $30 \text{ Гс см}^3/\text{г}$  для  $T_2 = 850^\circ C$ . Коэрцитивная сила таких образцов имеет значение  $H_c \sim 80$  ерст. Значения  $\sigma_s$  для температуры синтеза  $T_2 = 850^\circ C$  сопоставимы с результата-

ми, приведенными в [8] для порошка никель-цинкового феррита состава  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ , полученного методом химического соосаждения. Уменьшение значения  $\sigma_s$  при температуре синтеза  $T_1 = 650^\circ C$  может быть объяснено данными РДА (рис. 3а). При низкой температуре синтеза формируется двухфазная система, а при высокой – однофазная.

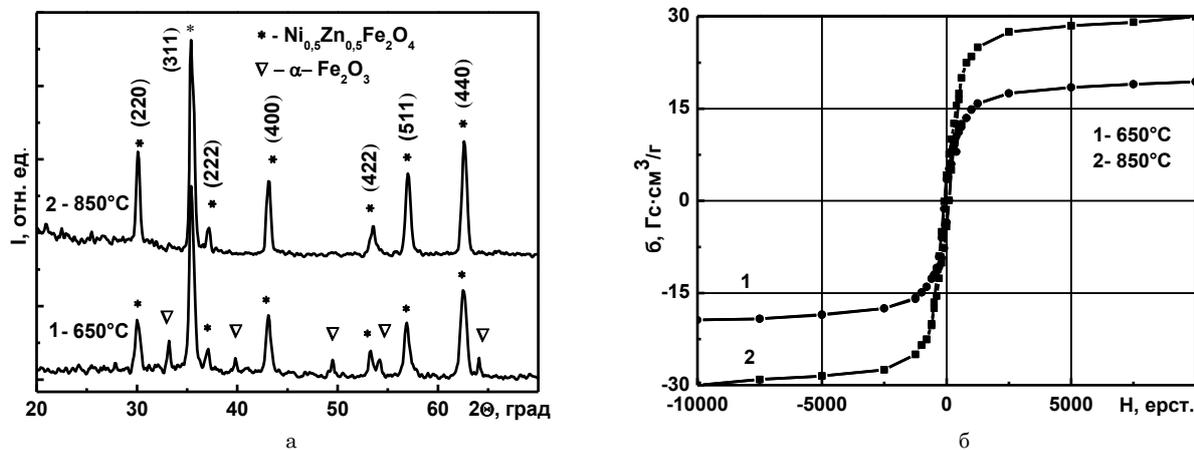


Рис.3. Данные РДА (а) и кривые намагниченности МНП (б), синтезированных при различных температурах:  $T = 650^\circ C$  (1) и  $T = 850^\circ C$  (2). На рентгенограммах символом  $v$  отмечена фаза  $\alpha-Fe_2O_3$ , символом  $*$  – фаза  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$

Таким образом в данной работе подтверждено наличие структурной и химической неоднородности сухих гранул МНП феррита состава  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ , полученных путем замораживания капель в жидком азоте. Показано, что для растворов кислотностью  $pH = 2,5$ , гранулы диаметром  $20 \div 100 \text{ мкм}$  являются структурно неоднородными и состоят из нитеобразных, одномерных нанокристаллов. большего размера состоят из ядра, образованного из крупных кристаллов трехмерных дендритов и тонкой оболочки, образованной из мелких кристаллов, входящих в состав

двумерных, поверхностных дендритов. Оптимальная температура синтеза МНП никель-цинкового феррита равна  $T = 850^\circ C$ . Установлена зависимость магнитных свойств порошков никель-цинкового феррита от степени дисперсности распыления исходного раствора. Полученные результаты позволяют оптимизировать технологический процесс криохимического синтеза нанопорошков никель-цинкового феррита состава  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ , используемого для улучшения его магнитных характеристик.

## Структура гранул магнітних нанопорошків нікель-цинкового фериту, отриманого кріохімічним методом

М.Ф. Буланий, В.Ю. Воровський, О.В. Коваленко

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара,  
пр. Гагаріна, 72, 49010 Дніпро, Україна*

В роботі досліджено морфологію поверхні та хімічний склад сухих гранул, з яких були отримані нанокристали фериту  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Також досліджено магнітні властивості та кристалічна структура нанокристалів фериту  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , отриманих кріохімічним методом при різних температурах з використанням гранул різних розмірів. Встановлено, що температура  $T = 850^\circ\text{C}$  та розмір сухих гранул діаметром 20 – 100 мкм є оптимальними для отримання нанокристалів фериту з кращими магнітними характеристиками.

**Ключові слова:** Нанокристали фериту  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , Кріохімічний метод синтезу, Магнітні властивості, Морфологія поверхні сухих гранул, Хімічний склад гранул, Рентгенодифракційний аналіз.

## Structure of Granules Magnetic Nanocrystals Nickel-Zinc Ferrite Obtained by Cryochemical Method

M.F. Bulaniy, V.Yu. Vorovsky, A.V. Kovalenko

*Oles Gonchar Dnipropetrovsk National University, 72, Gagarina Ave., 49010 Dnipro, Ukraine*

It has been investigation the morphology of surface end chemical composition of dry granules from was obtained of nanocrystals ferrite  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Also has been investigation magnetic properties and crystal structures of nanocrystals ferrite  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  obtained by cryochemical method of synthesis at different temperatures by used dry granules with different sizes. It is found that the temperature  $T = 850^\circ\text{C}$  and size dry granules of 20 – 100  $\mu\text{m}$  diameter was optimum for obtained nanocrystals with better magnetic characteristics.

**Keywords:** Nanocrystals ferrite  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , Cryochemical method of synthesis, Magnetic properties, Morphology surface of dry granules, Chemical composition of granules, X-ray analysis.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М.Б. Генералов, *Криохимическая нанотехнология: Учебное пособие* (Москва: ИКЦ «Академкнига»: 2006). ( M.V. Generalov *Cryochemical nanotechnology*, Moscow: Akademkniga, 2006. )
2. С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, и др., *Успехи химии* **74**, 539 (2005).
3. А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, Н.В. Ткаченко, *Известия РАН* **75**, No 2, 303 (2011).
4. С.М. Бражников, М.Б. Генералов, Н.С. Трутнев, *Химическое и нефтегазовое машиностроение* **12**, 12 (2004).
5. В.И. Гулевич, *Химическое и нефтегазовое машиностроение* **12**, 20 (2007).
6. A.L. Patterson, *Phys. Rev.* **56**, 978 (1998).
7. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (Москва: МИСИС: 1994).
8. Miss Ritu, *Int. J. Sci. & Eng. Res.* **4** No 8, 2000 (2013).